

N° D'ORDRE :
65

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE MONTPELLIER

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

RIZA BERKEM

DOCENT DE CHIMIE PHYSIQUE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES D'ISTAMBOUL

1^{re} THÈSE. — Contribution à l'étude des tungstates.

2^{me} THÈSE — Proposition donnée par la Faculté.

Soutenues le 15 février 1939 devant la Commission d'examens

MM. L. GAY	<i>Président.</i>
E. CARRIÈRE	} <i>Assesseurs.</i>
J. DURAND	



MONTPELLIER
IMPRIMERIE DE LA CHARITÉ
(Pierre-Rouge)

1939

**Contribution à l'étude
des tungstates**



Digitized by the Internet Archive
in 2026

N^o D'ORDRE :
65

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE MONTPELLIER

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

RIZA BERKEM

DOCENT DE CHIMIE PHYSIQUE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES D'ISTAMBOUL

1^{re} THÈSE. — Contribution à l'étude des tungstates.

2^{me} THÈSE — Proposition donnée par la Faculté.

Soutenues le 11 février 1939 devant la Commission d'examens

MM. L. GAY	<i>Président.</i>
E. CARRIÈRE	} <i>Assesseurs.</i>
J. DURAND	



MONTPELLIER
IMPRIMERIE DE LA CHARITÉ
(Pierre-Rouge)

—
1939

FACULTE DES SCIENCES

DE

L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

MM.

Doyen M. GODECHOT, Correspondant de l'Institut, Professeur de Chimie.

Doyen honoraire ... S. DAUTHEVILLE.

Professeurs honoraires ... { E. FABRY, O. DUBOSQ, J. CURIE, F. BEAULARD
DE LENAIZAN, E. BATAILLON, R. JACQUES,
J. PAVILLARD, J. CABANNES et E. CHATTON.

Maîtres de Conférences honoraires F. MOURGUES et L. MAURY.

MM.

<i>Professeurs ..</i>	{	G. REBOUL	Physique.
		E. TURRIÈRE	Mécanique rationnelle.
		P. HUMBERT	Mathématiques pures
		L. GAY	Chimie.
		J. SOULA	Mathématiques.
		E. CARRIÈRE	Chimie.
		J. DURAND	Chimie.
		L. EMBERGER	Botanique.
		Ch. BOUHET	Physique.
		P. MATHIAS.....	Zoologie et Biologie générale.
M. THORAL	Géologie		



MM.

Maîtres de Conférences. F. VASILESCO..... Mathématiques.
O. TUZET (Mlle) Zoologie
P. CHATELAIN Minéralogie.

MM.

Secrétaire A. BABY.

Secrétaire honoraire... L. DUBOIS.

Membres du Jury :

MM. L. GAY	Président.
E. CARRIÈRE	} Assesseurs.
J. DURAND	

A MA FEMME

*dont l'affection a rendu mon travail
si agréable.*

A MES MAÎTRES

MONSIEUR LE PROFESSEUR EMILE CARRIÈRE

Chevalier de la Légion d'honneur

MONSIEUR LE PROFESSEUR LÉON GAY

MONSIEUR LE PROFESSEUR MARCEL GODECHOT

Doyen de la Faculté des Sciences

Membre Correspondant de l'Institut,

Officier de la Légion d'honneur

*Témoignage de ma profonde
reconnaissance.*

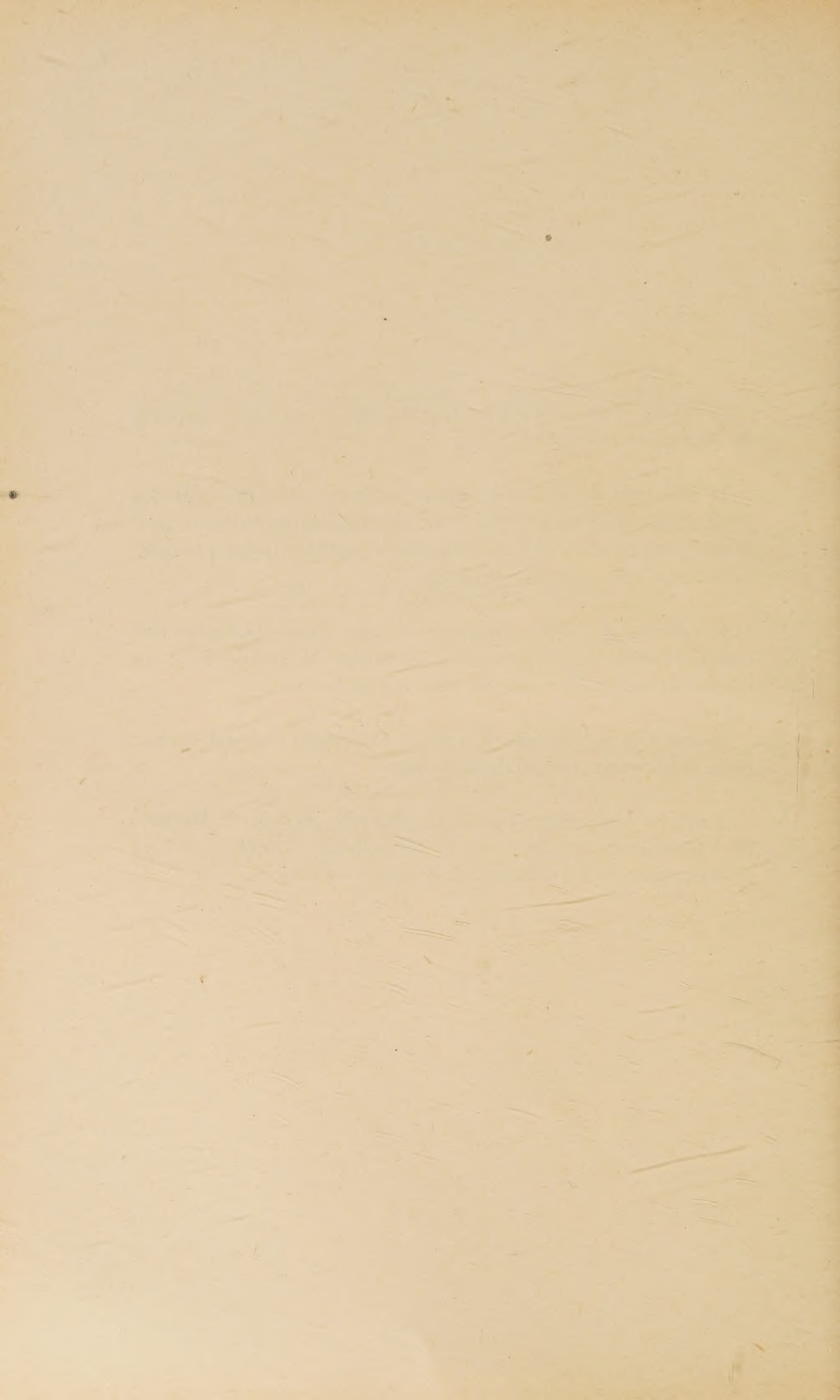
Ce travail a été exécuté à l'Institut de Chimie de l'Université de Montpellier.

Je suis très heureux d'exprimer ici à mes Maîtres, MM. les Professeurs Carrière et Gay, mes sentiments de profonde gratitude pour m'avoir accepté dans leurs laboratoires et prodigué sans cesse des conseils judicieux.

Je prie M. le Doyen Godechot de bien vouloir accepter mes remerciements respectueux pour son accueil si chaleureux et ses encouragements au cours de mes recherches.

Je suis très reconnaissant à M. le Professeur Durand d'avoir bien voulu faire partie de mon jury.

J'adresse enfin mes hommages respectueux à M. le Ministre de l'Instruction Publique de la République Turque, qui a eu la bienveillance de m'accorder le congé nécessaire.



INTRODUCTION

Bien que le tungstène ait été isolé dès 1783 (1), ses dérivés restent assez mal connus, la chimie du tungstène étant compliquée. Il nous a paru intéressant d'apporter une contribution à l'étude des tungstates.

Les diverses recherches que nous avons entreprises peuvent se classer en deux parties.

Dans la première partie nous exposons différentes méthodes de dosage des tungstates, dans la deuxième nous faisons une étude chimique et physico-chimique des divers tungstates.

PREMIÈRE PARTIE

Méthodes de dosage des tungstates

L'anhydride tungstique des tungstates peut être dosé par des méthodes pondérales et volumétriques.

Nous ne mentionnerons que les méthodes qui nous paraissent être les plus pratiques et les plus précises et pour lesquelles nous avons quelques observations à apporter.

Pureté du tungstate de sodium utilisé. — Le produit que nous avons utilisé pour l'étude critique des méthodes de dosage de l'anhydride tungstique est le tungstate de sodium à deux molécules d'eau $\text{WO}_4\text{Na}_2\text{H}_2\text{O}$. C'est un produit solide, blanc, cristallisé en tablettes rhomboédriques, très soluble dans l'eau et qui est réputé très pur.

La pureté du tungstate de sodium a été contrôlée par l'analyse qualitative.

La proportion d'eau qui se trouve dans le produit est déterminée par chauffage. Dans une capsule de platine on pèse exactement 1 gr. du produit qu'on chauffe pendant 2 h. 1/2 dans une étuve à 110°. La diminution du poids est de 0 gr. 1041 ; après 3 h. 1/2 elle est 0 gr. 1046, après une demi-heure de chauffage vers 300°, la diminution est de 0 gr. 1088 ; des chauffages

ultérieurs sont sans effet. En accord avec ce résultat expérimental, le produit de formule $\text{WO}_4\text{Na}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, contient $\frac{36}{330} =$ 0 gr. 1092 d'eau.

Dans la majeure partie de notre étude nous avons utilisé la liqueur $\frac{1}{20} \frac{\text{molgr.}}{\text{litre}}$, renfermant 16 gr. 5 de tungstate de sodium $\text{WO}_4\text{Na}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ par litre.

MÉTHODES PONDÉRALES DE DOSAGE DES TUNGSTATES.

Les tungstates peuvent être dosés à l'état d'anhydride tungstique, ou dans certaines conditions de pH sous forme de tungstates insolubles de compositions déterminées.

Nous diviserons les méthodes de dosage en deux groupes selon que les tungstates sont solubles comme les tungstates alcalins ou insolubles comme les tungstates alcalino-terreux normaux (WO_4Ba par exemple).

TUNGSTATES SOLUBLES

I. Dosage sous forme d'anhydride tungstique.

a) *Précipitation des tungstates solubles à l'état de tungstates mercurieux* (méthode Berzélius) (2).

La méthode consiste à aciduler légèrement la solution par l'acide azotique en présence de méthyl orange, puis à chauffer

à l'ébullition pour chasser éventuellement l'anhydride carbonique. Après refroidissement on produit la précipitation par une solution saturée de nitrate mercurieux aussi neutre que possible. Le précipité est abandonné au repos de 3 à 4 heures, on filtre, on lave avec de l'eau contenant du nitrate mercurieux, on le dessèche et on le calcine au bec bunsen dans un creuset de porcelaine. On pèse l'anhydride tungstique obtenu. Nous avons expérimenté cette méthode qui est précise à condition que l'acidité en acide nitrique ne soit pas élevée, car l'excès de l'acide nitrique peut dissoudre de façon appréciable le tungstate mercurieux. Voici quelques résultats obtenus pour l'anhydride tungstique : 0 gr. 5576 au lieu de 0 gr. 5625 ; 0 gr. 7363 au lieu de 0 gr. 739.

b) *Précipitation des tungstates solubles à l'état de tungstate de benzidine* (méthode de Knorre) (3).

Le chlorhydrate de benzidine précipite quantitativement les tungstates solubles sous forme de tungstate de benzidine. Ce tungstate calciné donne un résidu d'anhydride tungstique.

La solution de chlorhydrate de benzidine est obtenue en pesant 28 gr. de ce produit, en ajoutant 7 cm³ 5 d'acide chlorhydrique concentré, de densité 1,16 et en diluant à un litre. Pour précipiter le tungstate alcalin on porte la solution à l'ébullition, on ajoute du chlorhydrate de benzidine jusqu'à la précipitation complète, on laisse refroidir, on filtre, on lave avec de l'eau contenant un peu de chlorhydrate de benzidine. On calcine ensuite au rouge sombre le tungstate de benzidine, on pèse l'anhydride tungstique obtenu.

Knorre indique que le dosage peut s'effectuer en milieu chlorhydrique correspondant au virage de l'hélianthine, soit pour un pH de 2,5. Nous avons observé que l'analyse demeure exacte pour une acidité plus grande, correspondant à un pH de 1,5. Voici quelques résultats. A 50 cm³ d'une solution de

tungstate de sodium $\frac{1}{20} \frac{\text{molgr.}}{\text{litre}}$ on ajoute 6 cm³ d'acide acétique

normal et 6 cm³ d'acide chlorhydrique normal; on obtient 0 gr. 5768 d'anhydride tungstique au lieu de 0 gr. 58. L'erreur relative est 0,55 %. Un essai réalisé sur 50 cm³ d'une solution de tungstate de sodium $\frac{1}{20} \frac{\text{molgr.}}{\text{litre}}$ additionnées de 10 cm³ d'a-

cide chlorhydrique normal donne un poids d'anhydride tungstique de 0 gr. 5715 au lieu de 0 gr. 58; l'erreur relative est 1,5 %.

Nous avons constaté que la précipitation du tungstate de benzidine se fait un peu moins complètement lorsqu'on est en présence d'une solution alcoolique et que la quantité d'alcool éthylique ajoutée à la solution de tungstate de sodium est importante. Dans le cas où la solution est diluée, la précipitation ne se produit pas. C'est ainsi que 50 cm³ de la solution de tungstate de sodium $\frac{1}{20} \frac{\text{molgr.}}{\text{litre}}$ additionnée de 50 cm³ d'alcool

éthylique à 95° et précipités par le chlorhydrate de benzidine donnent un poids d'anhydride tungstique de 0 gr. 5640 au lieu de 0 gr. 58; l'erreur relative est de 2,7 %. Pour d'autres essais analogues l'écart a été encore plus important, la méthode n'est plus précise. En éliminant l'alcool éthylique, préalablement au dosage, on obtient des résultats plus exacts, surtout lorsqu'il s'agit de solutions de tungstates très diluées.

II. Précipitation des tungstates alcalins

à l'état de tungstates insolubles (4)

Nous avons observé que les sels de baryum, de strontium, de calcium et de plomb précipitent quantitativement les tungstates alcalins à l'état de tungstate insoluble de formule WO₄M, sous certaines conditions de pH.

c) *Précipitation des tungstates alcalins sous forme de tungstate de baryum* WO₄Ba.

La solution de tungstate de sodium portée à l'ébullition est

additionnée d'une solution de chlorure de baryum à 10 % en excès. Après la précipitation on continue le chauffage pendant cinq minutes.

Le précipité de tungstate de baryum est très grenu et lourd ; il se laisse facilement filtrer et laver avec de l'eau chaude. La précipitation du tungstate de baryum est totale, en effet le chlorhydrate de benzidine ne donne aucun précipité avec les eaux de lavage.

Voici les résultats obtenus à partir de 50 cm³ d'une solution de tungstate de sodium $\frac{1}{20} \frac{\text{molgr.}}{\text{litre}}$ additionnés de 10 cm³ d'une solution de chlorure de baryum à 10 %. Le pH est déterminé à 20° de température avant l'addition du chlorure de baryum. Les variations de pH sont obtenues par adjonction d'acide acétique $\frac{N}{10}$ ou de soude $\frac{N}{10}$.

TABLEAU I

pH	<u>> 12,8</u>	<u>10,6</u>	<u>7,7</u>	<u>7,6</u>	<u>7,4</u>	<u>7,3</u>	<u>7,0</u>
Tungstate de baryum obtenu	0,9729	0,9613	0,9675	0,9657	0,9442	0,8936	0,8598
Tungstate de baryum WO ₄ Ba théorique.	0,9625 dans tous les cas.						

Il ressort des résultats mentionnés dans ce tableau que pour un pH supérieur à 7,6 on a bien le tungstate de baryum de formule WO₄Ba. Il faut, en conséquence, qu'avant la précipitation la solution de tungstate alcalin fasse virer au bleu le bleu de bromothymolphtaléine, en acidifiant d'abord la solution par l'acide acétique puis en l'alcalinisant.

d) *Précipitation des tungstates alcalins sous forme de tungstate de strontium* WO_4Sr_2 .

En opérant exactement de la même façon que précédemment des résultats analogues ont été obtenus par la précipitation des tungstates alcalins sous forme de tungstate de strontium.

Voici les résultats obtenus :

TABEAU II

pH	> 12,8	10,6	7,7	7,4
Tungstate de strontium trouvé	0,8460	0,8383	0,8342	0,7780
Tungstate de strontium WO_4Sr_2 théorique ...	0,8395 dans tous les cas.			

Il ressort des résultats mentionnés dans ce tableau que pour un pH supérieur à 7,7 on a bien le tungstate de strontium de formule WO_4Sr_2 . Il faut donc pratiquer la précipitation à partir d'une solution de tungstate alcalin dont le pH est plus grand que 7,7. La solution doit, avant la précipitation, faire virer au bleu, le bleu de bromothymolphtaléine par alcalinisation progressive au moyen de la soude $\frac{\text{N}}{10}$, la solution étant préalablement acidifiée par l'acide acétique $\frac{\text{N}}{10}$.

e) *Précipitation des tungstates sous forme de tungstate de calcium* WO_4Ca .

Comme dans les deux cas précédents, les sels de calcium précipitent quantitativement les tungstates alcalins à l'état de tungstate de calcium insoluble de formule WO_4Ca , sous certaines conditions de pH.

En opérant de la même façon que précédemment, voici les résultats obtenus :

TABEAU III

pH	10,6	7,7	7,4
Tungstate de calcium obtenu	0,711	0,7204	0,6855
Tungstate de calcium WO ₄ Ca théorique	0,720 dans tous les cas.		

D'après ce tableau il faut pratiquer la précipitation à partir d'une solution de tungstate alcalin dont le pH est plus grand que 7,7 pour avoir le tungstate de calcium WO₄Ca. Il faut que par alcalinisation, la solution de tungstate alcalin fasse virer au bleu, le bleu de bromothymolphaléine avant de pratiquer la précipitation.

f) *Précipitation des tungstates sous forme de tungstate de plomb* WO₄Pb.

Smith et Bradbury (5) ont indiqué qu'on peut doser les tungstates alcalins sous forme de tungstate de plomb, en ajoutant du nitrate d'ammonium pour avoir une filtration nette, il faut ensuite laver avec une solution de nitrate d'ammonium. D'autre part, Brearley (6) a reconnu que le précipité n'avait pas une composition fixe et par conséquent ne pouvait servir de base à un dosage. Ce n'est pas notre conclusion d'après les expériences suivantes :

50 cm³ d'une solution de tungstate de sodium :

$\frac{\text{WO}_4\text{Na}_2\text{H}_2\text{O}}{20}$ $\frac{\text{molgr.}}{\text{litre}}$ sont portés à l'ébullition, puis addition-

nés de 10 cm³ d'une solution d'acétate de plomb à 10 %. Après la précipitation, l'ébullition est continuée pendant 5 minutes. Le précipité lourd et grenu se rassemble très facilement au bout de deux minutes, on le filtre et on le lave à l'eau chaude. La filtration est très nette. Le chlorhydrate de benzidine ne donne aucun précipité avec les eaux de lavage, donc la précipitation est totale. On dessèche le précipité, on brûle le filtre dans un creuset de porcelaine et on chauffe doucement pour éliminer les dernières traces de charbon, on pèse le précipité.

Au cours des essais préliminaires, nous avons constaté, en accord avec Smith et Bradbury, que le filtrat était trouble. Nous avons reconnu qu'il en était ainsi lorsque l'ébullition n'était pas continuée pendant quelque temps après la précipitation. Pour avoir une filtration nette il faut poursuivre l'ébullition, pendant 4-5 minutes, après la précipitation pratiquée elle-même à l'ébullition.

La variation du pH est réalisée par adjonction d'acide acétique normal.

Les résultats obtenus figurent dans le tableau suivant :

TABLEAU IV

pH	8,4	6,8	6,5	6,0	5,4	4,9	4,0	2,7
Tungstate de plomb obtenu	1,1735	1,1510	1,1380 1,1345	1,1208 1,1295 1,1147 1,206	1,11	1,1	1,117	1,0154
Tungstate de plomb WO ₄ Pb théorique	1 gr. 137 dans tous les cas.							

Il ressort des résultats mentionnés que pour un pH compris entre 4 et 6,8 on obtient bien le tungstate de plomb. Mentionnons que jusqu'à un pH faible nous avons toujours obtenu des précipités de composition voisine de celle de mono-tungstate de

plomb WO_4Pb . Un tungstate alcalin peut par suite être dosé sous forme de tungstate de plomb WO_4Pb . Pour avoir un bon dosage il faut que par acidification avec l'acide acétique normal la solution de tungstate alcalin vire au jaune en présence de bleu de bromothymolphtaléine avant de pratiquer la précipitation au moyen de l'acétate de plomb. On opère ensuite comme il a été indiqué plus haut.

Remarque. — Dans la deuxième partie de notre étude, nous donnerons une méthode de dosage conductimétrique des tungstates solubles que nous avons mise au point.

TUNGSTATES INSOLUBLES

Les méthodes de dosage des tungstates insolubles consistent à désagréger les tungstates. On pèse d'une part l'anhydride tungstique obtenu et on dose d'autre part les métaux dans les solutions.

La désagrégation peut se faire soit au moyen de l'acide sulfurique suivant la méthode de Margueritte, soit au moyen d'acide chlorhydrique concentré suivant la méthode de Scheele, soit par les attaques répétées avec l'acide nitrique dilué à 10 ou 14 % comme nous l'avons observé.

a) *Méthode de Margueritte* (7).

Cette méthode consiste à traiter un tungstate par plusieurs fois de son poids d'acide sulfurique concentré. On évapore à sec, puis on porte au rouge, après calcination on reprend par l'eau. Dans le cas de tungstates alcalins on obtient le sulfate acide alcalin et l'acide tungstique. Les produits de calcination sont lavés avec de l'eau ayant dissous un sel ammoniacal pour empêcher l'acide tungstique de s'hydrater et de passer à travers le filtre. La méthode est délicate et nécessite des précautions pendant le chauffage pour éviter d'avoir des résultats erronés. Il ne

faut pas pousser le chauffage jusqu'à la décomposition du bisulfate alcalin en sulfate alcalin. On provoquerait en effet la réaction de l'acide tungstique sur le sulfate alcalin et la formation d'un polytungstate alcalin.

Riche (8) conseille cependant, après avoir pratiqué deux évaporations à sec avec l'acide sulfurique concentré, de réaliser un chauffage au rouge très énergique pour décomposer le bisulfate de potassium en sulfate de potassium et pour agréger suffisamment l'acide tungstique pour qu'il ne passe pas à travers le filtre. En épuisant par l'eau on met en solution le sulfate de potassium, qu'on peut récupérer par évaporation. Le résidu du lavage est constitué par l'acide tungstique. On aurait ainsi la possibilité de connaître la quantité de base unie à l'anhydride tungstique dans le tungstate, en transformant cette base en sulfate.

Nous avons pratiqué quelques désagréations au moyen de l'acide sulfurique concentré en opérant sur les tungstates solubles et insolubles.

Nous avons, conformément aux indications de Riche, traité un gramme de tungstate de sodium, $\text{WO}_4\text{Na}_2, 2\text{H}_2\text{O}$, par 5 cm^3 d'acide sulfurique concentré ; nous avons opéré à sec et recommencé le traitement par 5 cm^3 d'acide sulfurique. Après évaporation, le résidu est calciné par chauffage au bec bunsen. Le poids du résidu est de 1 gr. 163. Des chauffages successifs de deux minutes au chalumeau réduisent le poids à 1 gr. 1300 ; 1 gr. 0970 ; 1 gr. 0875. Un second essai pratiqué sur 1 gramme de tungstate de sodium $\text{WO}_4\text{Na}_2, 2\text{H}_2\text{O}$, a donné après des chauffages successifs de deux minutes 1 gr. 200, 1 gr. 1310, 1 gr. 0890 et 1 gr. 0760.

S'il s'était formé du sulfate de sodium et de l'anhydride tungstique, conformément aux conceptions de Riche, le poids du résidu devrait être de 1 gr. 1333. L'anhydride tungstique peu volatile, déplace partiellement l'anhydride sulfurique des sulfates, conformément aux règles Berthollet.

En reprenant par l'eau chaude le résidu calciné et en le filtrant, nous avons constaté, comme Margueritte l'a observé et contrairement à l'affirmation de Riche, que le filtrat est trouble.

Le poids d'anhydride tungstique trouvé a été de 0 gr. 6225 au lieu de 0 gr. 703.

Nous avons fait des observations analogues avec les tungstates insolubles. C'est ainsi que nous avons traité 0 gr. 8325 de tungstate de strontium WO_4Sr par 5 cm^3 d'acide sulfurique concentré. L'acide sulfurique est évaporé avec précaution, au bain de sable ; on chauffe ensuite plus fortement avec un bec bunsen. Le poids du résidu est de 1 gr. 0617 ; un chauffage ultérieur au bec bunsen réduit ce poids à 1 gr. 0363 et un chauffage au chalumeau l'abaisse à 0 gr. 9935. En admettant la formation de sulfate de strontium et d'anhydride tungstique, d'après la composition du tungstate de strontium mis en expérience, on devrait avoir un poids de 1 gr. 0271. Il y a déplacement partiel de l'anhydride sulfurique des sulfates par l'anhydride tungstique. En conséquence, la quantité de la base du tungstate ne peut être déterminée avec précision par la quantité d'anhydride sulfurique fixée, puisqu'il y a réaction au rouge entre l'anhydride tungstique et le sulfate engendré.

En accord avec ces conclusions, mentionnons encore que 0 gr. 7168 de tungstate de calcium, WO_4Ca traités par l'acide sulfurique concentré dans les conditions indiquées plus haut, ont donné un résidu de 0 gr. 8743. Par des chauffages successifs de quelques minutes au chalumeau, ce poids a été réduit à 0 gr. 8583 ; 0 gr. 8320 ; 0 gr. 8195 ; 0 gr. 8055. En admettant la formation de sulfate de calcium et d'anhydride tungstique d'après la composition du tungstate de calcium mis en expérience, on devrait avoir un poids de 0 gr. 9119.

b) *Méthode de Scheele (9).*

Nous avons vérifié que cette méthode qui consiste à désagréger un tungstate par l'acide chlorhydrique concentré donne de bons résultats pour l'analyse des tungstates solubles et de divers tungstates de baryum correspondant aux compositions WO_4Ba ; 17WO_3 , 5BaO ; $4,2\text{WO}_3$, BaO et du tungstate de plomb WO_4Pb .

Dans une capsule de platine, une masse pulvérisée de tungs-

tate exactement pesée, d'environ un gramme, est désagrégée par chauffage au bain de sable avec 20 cm³ d'acide chlorhydrique concentré. L'acide chlorhydrique est presque entièrement éliminé par chauffage, on ajoute ensuite de l'eau qu'on chauffe. Le lavage est poursuivi à l'eau chaude acidulée avec l'acide chlorhydrique. L'acide tungstique filtré est desséché et calciné ; on pèse l'anhydride tungstique. Les poids obtenus sont généralement trop forts de 2 à 3 %. Une seconde attaque donne au contraire des résultats trop faibles de 2 à 3 %. Cette petite variation des résultats quand les essais sont répétés, paraît être imputable à la faible solubilité de l'acide tungstique obtenu dans l'eau légèrement acide. Il est indispensable pourtant, dans le cas d'un tungstate préalablement calciné, de faire plusieurs attaques pour réaliser une désagrégation totale. Pour obtenir des résultats corrects nous faisons passer le produit provenant de l'attaque dans un becher en l'entraînant par de l'eau chaude acidulée. Le tout étant porté à l'ébullition, nous ajoutons un peu de solution de chlorhydrate de benzidine qui précipitera l'acide tungstique qui est passé en solution. L'acide tungstique et le tungstate de benzidine sont séparés par filtration, séchés et calcinés. Dans les eaux de lavages on dose les bases combinées à l'anhydride tungstique.

c) *Méthode par emploi d'une solution d'acide nitrique diluée* (4).

L'attaque de tungstate est effectuée au moyen d'une solution renfermant 10 à 14 % d'acide nitrique.

Ces solutions sont obtenues en ajoutant à 85 cm³ d'eau 15 cm³ d'acide nitrique concentré ou à 80 cm³ d'eau 20 cm³ d'acide nitrique concentré. On utilise pour chaque attaque 20 cm³ d'acide nitrique dilué. On provoque l'évaporation à peu près totale de l'acide nitrique. Après chaque évaporation on épuise par 20 cm³ d'eau chaude, très faiblement acidulée, et on décante. L'évaporation de l'acide nitrique est poursuivie cinq fois de suite. On filtre le précipité, on le lave avec de l'eau chaude acidulée, on le sèche, on le calcine et on pèse l'anhydride tungstique obtenu.

Dans les eaux de lavages on dose les cathions. Nous avons contrôlé la méthode pour de nombreux tungstates de composition connue. Voici quelques résultats : 0 gr. 8355 de tungstate de strontium correspondant à 0 gr. 58 d'anhydride tungstique, donne par cinq attaques avec l'acide nitrique à 14 % un résidu de 0 gr. 5808 d'anhydride tungstique. 0 gr. 7139 de tungstate de calcium correspondant à 0 gr. 58 d'anhydride tungstique, donne par cinq attaques avec l'acide nitrique à 14 % un résidu de 0 gr. 5752 d'anhydride tungstique.

Les résultats trouvés avec les paratungstates alcalino-terreux et métatungstates alcalino-terreux sont très bons et concordent avec les résultats d'analyses de ces divers tungstates par la méthode de Knorre. Les analyses sont pratiquées de la manière suivante :

On utilise 50 cm³ d'une solution de tungstate de sodium $\frac{1}{20} \frac{\text{molgr.}}{\text{litre}}$; on provoque la formation du tungstate alcalino-terreux ; dans les eaux de lavages on dose l'acide tungstique restant par la méthode de Kororre. On analyse, d'autre part, le tungstate alcalino-terreux formé par la désagrégation de l'acide nitrique étendu.

d) *Méthode de Vallance* (10).

Mentionnons encore une méthode d'analyse du tungstate de baryum utilisée par Vallance, qui consiste à traiter ce tungstate par l'acide chlorhydrique concentré et chaud. L'acide tungstique est solubilisé et il reste le chlorure de baryum que l'on pèse. Nous avons expérimenté cette méthode. Nous avons préparé le tungstate de baryum, WO₄Ba, qui après dessiccation à 110° a été divisé en deux parties exactement pesées. La première partie sert au dosage de l'eau encore restante, l'autre est utilisée pour l'attaque. On a traité 1 gr. 1641 de tungstate de baryum WO₄Ba, deux fois avec 10 cm³ d'acide chlorhydrique concentré. On a constaté que le résidu de l'attaque est teinté de jaune. Le précipité est dissous dans l'eau chaude, filtré et

puis précipité par une solution d'acide sulfurique à 2 %. Le poids de sulfate de baryum obtenu est de 0,6340, le poids théorique étant de 0 gr. 7044.

Un peu de chlorure de baryum (de l'ordre de 11 %) a été enlevé au cours de l'attaque et des lavages.

Un autre essai sur un poids de tungstate de baryum correspondant à 0 gr. 58 d'anhydride tungstique a donné un résidu d'attaque de 0 gr. 5485. D'après Vallance ce résidu est constitué par du chlorure de baryum. Or, 0 gr. 58 d'anhydride tungstique correspondrait à 0 gr. 5175 de chlorure de baryum. D'autre part, le résidu est teinté de jaune.

Cette méthode ne nous semble pas précise.

MÉTHODE VOLUMÉTRIQUE.

Plusieurs méthodes volumétriques ont été proposées pour doser l'anhydride tungstique ; les plus intéressantes semblent basées sur la réoxydation des tungstates préalablement réduits.

O. Von der Pfordten (11) a étudié un procédé de dosage volumétrique du tungstène en utilisant la réduction de l'acide tungstique par l'acide chlorhydrique et le zinc et sa réoxydation par le permanganate de potassium.

Cet auteur, après avoir réduit la solution, la verse dans une capsule de porcelaine contenant un excès de permanganate de potassium, du sulfate manganeux et une solution d'acide sulfurique diluée, on étend à 1 litre. On ajoute un excès de sulfate de fer et d'ammonium et on titre par le permanganate de potassium.

L'auteur a constaté que la réduction de l'acide tungstique par l'acide chlorhydrique et le zinc fournit le bioxyde tungstique WO_2 .

Kinichi Someya (12) substitue un amalgame liquide au zinc, comme agent de réduction. Il réalise la réduction dans une atmosphère d'anhydride carbonique. Le titrage s'effectue en

introduisant dans la solution chlorhydrique réduite du permanganate de potassium jusqu'à décoloration complète de la solution.

Le degré de réduction du tungstène dépendrait du métal engagé dans l'amalgame liquide, tandis que l'alliage bismuth-mercure conduit au tungstène pentavalent, les amalgames de zinc, de cadmium et de plomb permettraient d'atteindre au tungstène trivalent.

Dotreppe (13) réduit à un volume de 5 cm³ environ, la solution de tungstate alcalin. Le résidu est repris par 60 cm³ d'acide chlorhydrique concentré. Cette solution est additionnée en trois fois de 9 gr. de zinc. Après dissolution complète du zinc, la solution est traitée par 10 cm³ d'une solution à 30 % d'alun ferrique qui passe à l'état d'ion ferreux que l'on dose. Après quelques instants la solution devient jaune clair. Elle est versée dans un récipient contenant 700 cm³ d'eau, 190 cm³ d'acide sulfurique 6N, 20 cm³ d'une solution à 30 % de sulfate manganèse et 5 gr. de phosphate disodique. Le titrage s'effectue à l'aide d'une solution décimormale de permanganate potassique jusqu'à l'obtention d'une légère teinte rose.

Le terme de la réduction d'acide tungstique qu'il atteint correspond à un oxyde complexe W₄O₇, qu'il considère comme une combinaison de deux oxydes W₂O₃ et W₂O₄.

M. L. Holt (14) opère comme Dotreppe en ajoutant un peu d'acide phosphorique pendant la réduction et titre les ions ferreux par le bichromate de potassium en employant comme indicateur de l'acide sulfonique (préparé d'après Sarver et Kolthoff). Les résultats de dosages sont très divergents; d'après l'auteur, il est impossible d'obtenir une réduction complète d'anhydride tungstique en l'oxyde W₄O₇.

Nous avons constaté que la méthode Von der Pfordten n'est pas plus satisfaisante que les méthodes Dotreppe et Holt. On ne parvient pas en effet à un degré de réduction bien défini; nous observons également que le point final n'est pas net.

Nous nous sommes proposés d'établir une méthode de dosage volumétrique des tungstates qui soit correcte. Nous avons réalisé, tout d'abord, la réduction au moyen de l'acide sulfurique et du zinc. Les résultats que nous avons trouvés ont été peu

encourageants. La durée de réduction est longue et nous n'avons pas obtenu un degré de réduction bien défini.

Nous avons expérimenté ensuite en nous inspirant des procédés déjà décrits et en utilisant la méthode de réduction par le zinc et de l'acide chlorhydrique.

Nous avons, tout d'abord, recherché l'influence sur la réduction des principaux facteurs. Ces facteurs sont : l'acidité de la solution et la durée de la réduction ; la nature et la quantité de zinc employée.

Acidité de la solution et la durée de la réduction.

L'acidité de la solution joue un grand rôle pour la réduction. Quand la normalité de la solution change, la durée de l'attaque change aussi. Voici quelques résultats obtenus au moyen de 10 cm³ de solution de tungstate de sodium WO₄Na₂, 2H₂O $\frac{1}{20}$ molgr. litre et de 15 gr. de zinc en grenaille. L'acide chlorhydrique employé est de densité 1,16.

TABLEAU V

Quantité d'acide chlorhydrique employée	50 cm ³	70	80	100
Durée	> 15'	7'	2' 15"	2' 15"

D'après ce tableau, pour la quantité de 15 gr. de zinc qui est nécessaire pour la réduction complète, la durée minimum n'est obtenue qu'avec 80 cm³ d'acide chlorhydrique de densité = 1,16.

Quantité de zinc.

On fait deux séries d'essais en prenant comme variables, la quantité et la nature du zinc. On emploie soit le zinc en fil,

soit le zinc en pastilles. On utilise pour chaque essai 10 cm³ d'une solution de tungstate de sodium $\frac{1}{20} \frac{\text{molgr.}}{\text{litre}}$. La solution réduite est titrée avec une solution de permanganate de potassium N /10. Voici quelques résultats obtenus.

TABLEAU VI

Poids en gr. de zinc en fil employé	Quantité d'acide chlorhydrique d = 1,16	Quantité d'eau ajoutée	Nombre de cm ³ de MnO ₄ K N /10
1	25	0	2
2	25	0	4,7
3	25	0	5,9
5	50	25	6,2
6	50	25	7,3
7	50	25	8,2
9	50	25	10,3
10	50	25	8,5
11	50	25	8,7
12	50	25	10,1
13	50	25	10
15	50	25	9,8
20	100	0	9,9

Il ressort du tableau qu'à partir du 12 gr. de zinc en fil on a un palier de réduction.

Voici quelques résultats obtenus avec du zinc en pastille.

TABLEAU VII

Poids en gr. du zinc en pastille employé	Nombre de cm ³ d'acide chlorhydri- que d = 1,16	Nombre de cm ³ d'eau ajoutée	Nombre de cm ³ de MnO ₄ KN /10
8	80	10	6,4
10	80	20	7,3
13	80	20	8,8
15	80	20	10
20	80	20	9,8
20	80	20	9,9

Il ressort du tableau VIII qu'à partir de 15 gr. de zinc en pastille, on a un palier de réduction. Nous donnons la préférence au zinc en pastille sur le zinc en fil, bien qu'il en faille prendre une quantité un peu plus grande. Le zinc en pastille, plus lourd, reste au fond, tandis que le zinc en fil est entraîné vers la surface par le dégagement des gaz. La solution est constamment agitée pendant la réduction. La réaction avec le zinc en fil est très violente, elle s'effectue en une ou deux minutes.

Le zinc employé doit être très pur. Dans les essais à blanc, nous avons trouvé pour 15 gr. de zinc 0 cm^3 5 de $\text{MnO}_4 \text{ K} \frac{\text{N}}{10}$; il a été tenu compte de cette correction.

Comme conclusions à cette étude, nous préconisons le mode opératoire suivant, pour avoir des résultats acceptables.

On introduit une quantité connue de solution de tungstate dans une fiole d'erlenmeyer en pyrex de 500 cm^3 . On réduit son volume à $5\text{-}10 \text{ cm}^3$ environ, et à la solution chaude on ajoute d'un seul coup $70\text{-}80 \text{ cm}^3$ d'acide chlorhydrique concentré de densité 1,16. Il se forme un précipité blanc d'acide tungstique qui disparaît par agitation, la solution devient limpide. Toutefois, si la concentration de la solution dépasse 0 gr. 464 WO_3 dans 5 cm^3 , on constate la formation d'un précipité jaune d'acide tungstique qui ne disparaît pas; il faut recommencer l'essai en diminuant la concentration en acide tungstique.

Dans la solution chlorhydrique on ajoute 15 à 16 gr. de zinc en pastilles et on dispose la fiole d'erlenmeyer dans un bain à $70\text{-}80^\circ$. On agite la masse en réaction. Pendant la réaction la solution prend les colorations suivantes : bleu, noir, gris noir, et brun rouge qui est le dernier stade de réduction qu'on a pu atteindre. Dès que le dégagement est un peu calmé on bouche l'erlenmeyer avec un bouchon percé de trois trous dont l'un est occupé par un tube servant au dégagement des gaz et un autre par un tube amenant de l'anhydride carbonique pendant toute la durée de la réduction et du dosage. Dans le troisième trou on dispose, d'abord un entonnoir, puis l'extrémité de la burette au moment du titrage. Quand tout le zinc est dissous, on refroidit la solution, et par l'entonnoir on ajoute 100 cm^3 d'une solution

de sulfate de manganèse contenant 70 gr. /litre de sulfate manganèse, 140 cm³ d'acide phosphorique pur et fondu, et 130 cm³ d'acide sulfurique concentré. On agite puis on substitue à l'entonnoir l'extrémité de la burette qui contient le permanganate de potassium N /10 avec lequel on pratique le titrage. La solution devient complètement incolore puis une coloration rose persistante apparaît qui indique la fin de l'oxydation. A titre de vérification, on peut ajouter un excès de permanganate et de titrer cet excès par une solution de sulfate de fer et d'ammonium titrée.

L'acide phosphorique est nécessaire à l'obtention d'une fin d'oxydation nette. L'acide phosphorique peut être ajouté avant ou après la réduction. Dans le cas d'une solution concentrée de tungstate, il faut ajouter quelques centimètres cubes d'acide phosphorique avant l'introduction de l'acide chlorhydrique pour empêcher la précipitation d'acide tungstique.

Voici quelques résultats obtenus avec une solution de tungstate de sodium $\frac{1}{20} \frac{\text{molgr}}{\text{litre}}$ en opérant comme il vient d'être indiqué.

TABLEAU VIII

Nombre de cm ³ WO ₄ Na ₂ 2H ₂ O1/20 molgr/litre	Nombre de cm ³ MnO ₄ K 1/10 trouvés	Nombre de cm ³ de MnO ₄ K qu'il fallait trouver
10	9,6	10
10	9,6	10
10	10,3	10
10	9,9	10
20	20,58	20
20	19,8	20
20	20,3	20
20	19,7	20
30	30,4	30
30	30	30
30	28,7	30

Nombre de cm ³ WO ₃ Na ₂ 2H ₂ 1/20 molgr/litre	Nombre de cm ³ MnO ₄ K 1/10 trouvés	Nombre de cm ³ de MnO ₄ K qu'il fallait trouver
30	29,4	30
30	29,4	30
30	30,4	30
30	30	30
30	30	30
30	30,4	30
40	42	40
40	41,5	40
40	41,3	40

Il ressort des résultats figurant dans ce tableau précédent que le degré de réduction atteint est WO₂. La réoxydation par le permanganate de potassium se fait suivant l'équation :



D'après cette équation, 5×232 gr. d'anhydride tungstique ou $5 \times 20 \times 1000$ cm³ de la solution de tungstate de sodium

$\frac{1}{20} \frac{\text{molgr}}{\text{litre}}$ correspondent à $2 \times 5 \times 10.000$ cm³ MnO₄K $\frac{N}{10}$,

donc 10 cm³ de la solution de tungstate de sodium $\frac{1}{20} \frac{\text{molgr}}{\text{litre}}$

exigerait 10 cm³ MnO₄K $\frac{N}{10}$. En admettant que le terme de la

réduction soit W₄O₇ comme le prétend Dotreppe, pour 10 cm³

de la solution de tungstate de sodium $\frac{1}{20} \frac{\text{molgr}}{\text{litre}}$, le nombre de

cm³ de MnO₄K $\frac{N}{10}$ serait 12,5. Nous n'avons pas atteint ce

degré de réduction.

La méthode d'analyse volumétrique des tungstates que nous préconisons est simple, elle ne nécessite pas un appareillage compliqué, son exécution ne demande que quelques minutes, elle présente une précision moyenne de l'ordre de 2,5 %.

DEUXIÈME PARTIE

Etude chimique et physico-chimique des tungstates

GÉNÉRALITÉS SUR LES TUNGSTATES DE SODIUM

Données bibliographiques.

Les tungstates de sodium sont nombreux et occupent une place importante parmi les composés du tungstène. En raison du poids atomique très élevé du tungstène ($W = 184$), des difficultés des analyses, l'existence de nombreuses combinaisons décrites demeure incertaine. On constate d'autre part qu'il est fait mention dans la littérature de tungstates dont la composition est très voisine.

Actuellement, parmi les nombreuses combinaisons décrites, il semble qu'il n'existe que trois sels dont l'existence soit sûre. C'est notamment l'opinion de Travers (15).

a) *Les tungstates de sodium normaux ou neutres.*

Ils s'obtiennent par fusion d'anhydride tungstique avec le carbonate de sodium ou² par dissolution de l'anhydride tungstique dans la soude. Ce tungstate a pour formule $\text{WO}_3, \text{R}_2\text{O}$. Le rapport de $\frac{\text{nombre de molécule de } \text{WO}_3}{\text{nombre de molécule de } \text{Na}_2\text{O}} = 1$.

Le tungstate de sodium précipite par les acides forts minéraux en donnant l'hydrate tungstique.

b) *Les paratungstates de sodium.*

Ces tungstates s'obtiennent en ajoutant aux solutions de tungstates de sodium WO_4Na_2 un acide minéral jusqu'à réaction acide nette, et en faisant cristalliser.

Laurent (16) attribue aux paratungstates la forme :

$$12\text{WO}_3, 5\text{R}_2\text{O}, x\text{H}_2\text{O}, \text{ où } \frac{n. \text{ de mol. } \text{WO}_3}{n. \text{ de mol. } \text{R}_2\text{O}} = \frac{12}{5} = 2,4$$

Lotz (17) et Scheibler (18) adoptent la composition suivante :

$$7\text{WO}_3, 3\text{R}_2\text{O}, x\text{H}_2\text{O} \text{ où } \frac{n. \text{ de mol. } \text{WO}_3}{n. \text{ de mol. } \text{R}_2\text{O}} = \frac{7}{3} = 2,33$$

Marignac (19) a trouvé que la composition des tungstates se rapproche le plus souvent de la formule de Laurent, mais parfois aussi de celle de Lotz et Scheibler.

Les acides concentrés en précipitant l'hydrate tungstique blanc ou jaune (à l'exception des acides donnant des complexes).

c) *Le métatungstate de sodium.*

Il s'obtient en faisant bouillir une suspension d'hydrate tungstique jaune dans une solution diluée de tungstate alcalin jusqu'à ce qu'un échantillon filtré ne précipite plus par l'acide chlorhydrique. La solution est concentrée au-dessus de l'acide sulfurique concentré (Copeaux) (20).

Ce tungstate se différencie des tungstates normaux en ce que les acides forts minéraux ne précipitent pas l'hydrate tungstique de ses dissolutions froides. Ce n'est qu'à l'ébullition que la précipitation s'effectue. Les métatungstates renferment un acide tungstique soluble et cristallisable de formule $4\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. La formule des métatungstates est :

$$4\text{WO}_3 \cdot \text{R}_2\text{O} \cdot x \text{H}_2\text{O} \quad \frac{\text{n. de mol. } \text{WO}_3}{\text{n. de mol. } \text{R}_2\text{O}} = 4$$

En dehors de ces trois catégories de sels, de nombreux types de tungstates acides ont été décrits.

Lefort (21), par l'emploi de l'acide acétique sur le tungstate de sodium normal $\text{WO}_4\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, prétend avoir obtenu trois tungstates distincts et bien définis, le bitungstate de sodium $2\text{WO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; le tungstate acide de sodium $5\text{WO}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$; le tritungstate de sodium $3\text{WO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Bitungstate de sodium $2\text{WO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Lefort obtient le bitungstate de sodium en saturant une solution de tungstate neutre WO_4Na_2 par l'acide acétique jusqu'à ce que le tournesol vire au rouge.

Walcoat Cibbs (22), en suivant les indications de Lefort pour isoler le bitungstate, a préparé des tungstates différents, tels que paratungstate de sodium dont le rapport $\frac{\text{n. de mol. } \text{WO}_3}{\text{n. de mol. } \text{Na}_2\text{O}}$ est égal à 12/5.

C. Von Knorre (23) n'a pas réussi non plus à former le bitungstate de sodium. Il en est de même de Gonzales (24).

Smith (25) n'a pas isolé le bitungstate soit par cristallisation, soit en mélangeant les quantités de tungstate de sodium normal WO_4Na_2 , et l'anhydride tungstique WO_3 , de manière que le rapport $\frac{\text{n. de mol. } \text{WO}_3}{\text{n. de mol. } \text{Na}_2\text{O}}$ soit 2.

Il a obtenu le paratungstate de sodium ayant pour rapport
du $\frac{\text{n. de mol. WO}_3}{\text{n. de mol. Na}_2\text{O}}$ la valeur 12 / 5.

Tungstate acide de sodium $5\text{WO}_3, 2\text{Na}_2\text{O}, 11\text{H}_2\text{O}$.

Lefort (21) obtient le tungstate acide de sodium en versant une solution saturée de tungstate de sodium normal dans un excès d'acide acétique cristallisable à froid. Forcher (26), en faisant passer un courant d'anhydride carbonique dans une solution concentrée de tungstate de sodium normal $\text{WO}_4\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, a isolé le sel $10\text{WO}_3, 5\text{Na}_2\text{O}, 23\text{H}_2\text{O}$, où le rapport $\frac{\text{n. de mol. WO}_3}{\text{n. de mol. Na}_2\text{O}}$ est aussi égal à 5 / 2.

Marignac (19) a constaté la présence de ce sel au milieu d'autres cristaux ; il lui attribue la composition $5\text{WO}_3, 2\text{Na}_2\text{O}, 11\text{H}_2\text{O}$.

W. Cibbs (22) par l'action de l'acide acétique sur le tungstate de sodium normal, obtient des produits présentant les compositions 10 / 4, 27 / 9 et 12 / 5 pour le rapport $\frac{\text{n. de mol. WO}_3}{\text{n. de mol. Na}_2\text{O}}$.

Smith (25), en suivant la méthode de Cibbs par addition graduelle de 50 cm³ d'acide acétique cristallisable à un mélange de 100 gr. de tungstate de sodium normal et de 140 cm³ d'eau, a isolé par une recristallisation les sels dont le rapport $\frac{\text{n. de mol. WO}_3}{\text{n. de mol. Na}_2\text{O}}$ est égal à 10 / 4 ou 12 / 5.

Quand il ne fait pas recristalliser, il obtient le sel pour lequel le rapport $\frac{\text{n. de mol. WO}_3}{\text{n. de mol. Na}_2\text{O}}$ est égal à 22 / 9.

Par emploi de l'acide formique Smith obtient uniquement le tungstate acide, de composition $10\text{WO}_3, 4\text{Na}_2\text{O}, 23\text{H}_2\text{O}$.

D'après Vallance (26), les réactions de l'acide formique sur la solution aqueuse bouillante de tungstate de sodium normal WO_4Na_2 de façon que la solution devient légèrement acide au tournesol, donne du paratungstate de sodium de formule : $12\text{WO}_3, 5\text{Na}_2\text{O}, 28\text{H}_2\text{O}$.

Tritungstate de sodium $3\text{WO}_3, \text{Na}_2\text{O}, 4\text{H}_2\text{O}$.

Lefort l'obtient en versant une solution concentrée de bitungstate de sodium dans l'acide acétique bouillant.

Smith (25) n'a pas pu préparer le tritungstate soit par cristallisation soit en mélangeant les quantités de tungstate de sodium normal WO_4Na_2 et l'anhydride tungstique WO_3 , de manière que le rapport $\frac{\text{n. de mol. } \text{WO}_3}{\text{n. de mol. } \text{Na}_2\text{O}}$ soit 3. Il a obtenu le sel en 12/5.

Ions tungstiques.

Nous mentionnerons aussi que s'il est admis que les solutions des sels neutres contiennent des ions WO_4 , dans l'état actuel de nos connaissances, il semble difficile de déterminer la nature des ions correspondant aux paratungstates et aux métatungstates en solution.

Les travaux de Jander et Heukeshoven (27) semblent confirmer l'existence en solution de trois sortes d'anions, anion tungstique normal, l'anion paratungstique et l'anion métatungstique. La courbe de titrage par conductimétrie d'une solution de tungstate normal, par l'acide chlorhydrique, à la température du laboratoire, présente deux points de rebroussement correspondant à l'addition de 7 ou 9 ions H aux 6 anions tungstiques

$$6(\text{WO}_4)^{--} + 7\text{H}^+ \rightleftharpoons (\text{HW}_6\text{O}_{21})^{--} + 3\text{H}_2\text{O}$$


L'anion $(\text{HW}_6\text{O}_{21})^{--}$ correspondrait aux paratungstates, l'anion $(\text{H}_3\text{W}_6\text{O}_{21})^{---}$ aux métatungstates.

D'après ces conclusions, les paratungstates et les métatungstates seraient les sels de deux acides hexatungstiques.

Lottermoser, Riedel et Bretschneider (28), en se basant aussi sur les mesures de conductivité, ont déduit de l'existence de

points anguleux, l'existence en solution de tungstates normaux de paratungstates et de métatungstates.

Rosenheim et Wolff (29) ont étudié le titrage potentiométrique des solutions de tungstate de sodium, paratungstate de sodium et d'acide métatungstique au moyen d'acide chlorhydrique ou de soude titrée.

Les courbes obtenues présentent des points anguleux correspondant à la formation de tungstate normal et de métatungstate. Les ions paratungstiques sont instables et se trouvent en équilibre sur les ions tungstiques WO_4 ; les ions métatungstiques sont plus stables.

Les recherches mentionnées semblent donc confirmer l'existence, en solution, des ions para et métatungstiques.

Les travaux plus récents de Britton et Cerman (30) paraissent, au contraire, infirmer l'existence d'anions paratungstique et métatungstique. Ces auteurs ont préparé par addition d'acide chlorhydrique en quantité déterminée à une solution donnée de tungstate de sodium, le paratungstate de sodium et le métatungstate de sodium. Ces sels sont soumis à la précipitation par double décomposition à l'aide de sels divers. La précipitation est suivie par des mesures potentiométriques et conductimétriques. Contrairement aux précipités donnés par les tungstates normaux, les précipités obtenus avec les méta ou paratungstates alcalins ont toujours une composition variable avec la quantité du précipitant employée, et les proportions de la base et de l'oxyde acide n'y correspondent pas, en général, aux formules de sels en solutions. Ces auteurs concluent que, ces réactions de précipitations sont donc peu favorables à l'hypothèse de l'existence d'ions individuels méta et paratungstique malgré la connaissance de méta et paratungstate alcalin cristallisés.

Brintzinger H. et Ratanarat C. (31), par la méthode de dialyse qu'ils ont vérifiée potentiométriquement, ont reconnu la présence de monotungstate dans les solutions de pH = 7,2, d'hexatungstate dans les solutions de pH intermédiaire 7,2 et 5,2 et de dodécaturtungstate dans les solutions de pH compris entre 5,0 et 4,5.

GÉNÉRALITÉS SUR LES TUNGSTATES ALCALINO- TERREUX ET DE PLOMB

I. Tungstates de baryum.

a) *Tungstate de baryum* WO_4Ba .

La forme anhydre est obtenue par fusion du sel de sodium avec le chlorure de baryum (Žettnew) (32), Guerber et Forsberg (33).

Le tungstate de baryum de composition $\text{WO}_4\text{Ba}, 0,5\text{H}_2\text{O}$ a été préparé par Lefort (34) en décomposant la solution bouillante de paratungstate de sodium ou métatungstate de baryum par un excès de baryte.

Pécharde (35) a décrit un tungstate anhydre obtenu dans les conditions précédemment indiquées par Lefort. Il se transforme à l'air humide en un produit cristallisé à deux molécules d'eau.

b) *Bitungstate de baryum* $2\text{WO}_3, \text{BaO}, \text{H}_2\text{O}$.

Ce tungstate a été préparé par Lefort, en décomposant le bitungstate de sodium par l'acétate de baryum.

c) *Paratungstate de baryum* $7\text{WO}_3, 3\text{BaO}, 16\text{H}_2\text{O}$.

Ce sel a été obtenu par double décomposition entre le paratungstate d'ammonium et le chlorure de baryum (Lotz) (36) et aussi entre le paratungstate de sodium et le chlorure de baryum (Knorre) (37). D'après Hollapeau (38), il pourrait correspondre à $12\text{WO}_3, 5\text{BaO}, 28\text{H}_2\text{O}$.

d) *Tungstate acide de baryum* $5\text{WO}_3, 2\text{BaO}$.

Ce tungstate a été isolé par Lefort, en décomposant le tungstate $5\text{WO}_3, 2\text{Na}_2\text{O}$ par l'acétate de baryum.

e) *Tritungstate de baryum* $3\text{WO}_3, \text{BaO}, 4\text{H}_2\text{O}$.

Le tritungstate de baryum a été produit par Lefort en décomposant le tritungstate de sodium par l'acétate de baryum.

Le tritungstate de baryum de formule $3\text{WO}_3, \text{BaO}, 6\text{H}_2\text{O}$ a été isolé par Scheibler en partant de la dissolution du métatungstate dans l'eau.

f) *Métatungstate de baryum* $4\text{WO}_3, \text{BaO}, 9\text{H}_2\text{O}$.

Le métatungstate de composition $4\text{WO}_3, \text{BaO}, 9\text{H}_2\text{O}$ a été préparé par Scheibler (39) en mélangeant deux dissolutions concentrées et bouillantes de métatungstate de sodium et de chlorure de baryum.

D'après A. Travas (42), l'existence des sels acides où le rapport $\frac{\text{n. de mol. } \text{WO}_3}{\text{n. de mol. BaO}}$ est différent de 4 ou de 2,4, n'est pas certainc.

II. Tungstates de strontium.

a) *Tungstate normale de strontium* WO_3, SrO .

On obtient ce tungstate à l'état anhydre soit par fusion de sel de sodium et du chlorure de strontium (Zettnov) (32), soit par voie humide en décomposant une solution de tungstate de sodium par l'acétate de strontium (Lefort) (34).

b) *Bitungstate de strontium* $2\text{WO}_3, \text{SrO}, 3\text{H}_2\text{O}$.

Il a été obtenu par Lefort comme le sel de baryum correspondant.

c) *Tungstates acide de strontium*.

1) $7\text{WO}_3, 3\text{S}_2\text{O}, 4\text{H}_2\text{O}$. Ce tungstate a été produit par Lotz (36) en traitant le paratungstate de sodium par un sel de strontium, mais d'après Anthon (43) le composé ainsi préparé aurait pour

formule 2WO_3 , SrO , $4\text{H}_2\text{O}$. Le même tungstate avec $16\text{H}_2\text{O}$ a été préparé par Knorre (37) en employant une solution chaude de paratungstate de sodium et une solution de chlorure de strontium.

2) 3WO_3 , SrO , $5\text{H}_2\text{O}$. Il a été isolé par Lefort en précipitant le tritungstate de sodium par un sel de strontium.

d) *Métatungstate de strontium* 4WO_3 , SrO , $8\text{H}_2\text{O}$.

Il a été préparé par Scheibler (40).

III. Tungstates de calcium.

a) *Tungstate normal de calcium* WO_3 , CaO .

Il a été obtenu par fusion de tungstate de sodium avec le chlorure de calcium (Marass) (41), ou par voie humide comme le sel de strontium correspondant (Lefort).

b) *Bitungstate de calcium* 2WO_3 , CaO , $3\text{H}_2\text{O}$.

Il a été préparé par Lefort comme son sel correspondant de strontium.

c) *Tungstates acides de calcium*.

(1) 7WO_3 , 3CaO , $18\text{H}_2\text{O}$. Il a été produit par Knorre en versant une dissolution chaude de paratungstate de sodium dans une dissolution chaude de chlorure de calcium en excès.

(2) 3WO_3 , CaO , $6\text{H}_2\text{O}$. Il a été obtenu par Lefort, en traitant le tritungstate de sodium par le chlorure de calcium.

d) *Métatungstate de calcium* 4WO_3 , CaO , $10\text{H}_2\text{O}$.

Il a été préparé par Scheibler, par l'action de l'acide métatungstique sur le carbonate de calcium.

IV. Tungstates de plomb.

a) *Tungstate normal de plomb* WO_3 , PbO .

Ce tungstate neutre a été préparé par Lefort (34) par voie humide, par double décomposition de tungstate de sodium avec l'acétate de plomb.

b) *Bitungstate de plomb* 2WO_3 , PbO , $2\text{H}_2\text{O}$.

Il a été précipité par l'action de l'acétate de plomb sur le tungstate de sodium (Lefort).

c) *Tritungstate de plomb* 3WO_3 , PbO , $2\text{H}_2\text{O}$.

Il a été obtenu par l'action de l'acétate de plomb sur le tritungstate de sodium (Lefort).

d) *Métatungstate de plomb* 4WO_3 , PbO .

Ce tungstate a été préparé par Scheibler (41).

D'après A. Travers (42), l'existence de tous ces sels acides où le rapport $\frac{\text{n. de mol. } \text{WO}_3}{\text{n. de mol. MO}}$ est différent de 4 ou de 2,4, n'est pas certaine.

Il ressort de ce résumé très sommaire, que la composition des tungstates et la caractérisation des ions en solution sont discutées. Il nous a semblé intéressant d'apporter une contribution sur ces sujets. Dans ce but, nous avons étudié, d'une façon méthodique, la formation par cristallisation et par précipitation de divers tungstates en fonction de différents acides et du pH. Nous avons également effectué les titrages potentiométriques et conductimétriques des solutions de tungstates de sodium $\text{WO}_4\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Nous avons aussi étudié l'hydrolyse de ces mêmes solutions.

CHAPITRE PREMIER

ÉTUDE DES TUNGSTATES DE SODIUM OBTENUS PAR CRISTALLISATION EN FONCTION DES DIFFÉRENTS ACIDES ET DU pH

Nous avons étudié la formation par cristallisation du tungstate de sodium en fonction des quantités introduites d'acides acétique, formique, chlorhydrique d'une part et du pH d'autre part.

A) Etude des tungstates de sodium obtenus par cristallisation en fonction du pH et de l'acide acétique.

On dissout 10 gr. environ de tungstate de sodium normal, $\text{WO}_4\text{Na}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, dans 10 à 11 cm^3 d'eau distillée en portant à l'ébullition. En vue de concentrer un peu plus la solution et arriver à une recristallisation rapide, le chauffage est continué jusqu'au moment où une prise d'essai puisse recristalliser par refroidissement. On ajoute la quantité voulue d'acide acétique cristallisable, on fait bouillir quelques minutes, on laisse refroidir, la cristallisation est assez rapide. Dès qu'il s'est formé des

quantités de tungstate de sodium suffisantes pour l'analyse, on détermine potentiométriquement le pH des eaux-mères de la cristallisation. Les mesures du pH par colorimétrie peuvent être gênées dans le cas où on emploierait les indicateurs en solution alcoolique. En solution concentrée l'alcool éthylique précipite les tungstates de sodium. Le produit cristallisé est filtré à la trompe, on le sèche à l'étuve, on le divise en deux parties : dans la première, par un simple chauffage au bec bunsen, on dose l'eau restée, dans l'autre on dose l'acide tungstique soit au moyen de chlorhydrate de benzidine, soit par l'attaque directe de l'acide chlorhydrique concentré. L'oxyde de sodium est calculé par différence.

Suivant la quantité d'acide acétique cristallisable ajoutée, il se forme trois sortes de précipités. On observe pour une addition d'acide acétique cristallisable inférieur à 3 cm^3 5 et de $\text{pH} = 5,34$ que la cristallisation se fait régulièrement et lentement. Pour une quantité d'acide acétique plus grande, on constate la formation d'un précipité cristallin aussitôt que le chauffage cesse. Ce précipité est différent de celui obtenu par des quantités d'acide acétique cristallisable encore plus élevées, 20 cm^3 par exemple.

Pour les fortes quantités d'acide acétique, on obtient un précipité qui est différent d'aspect suivant qu'on opère à chaud ou à froid. Quand on introduit l'acide acétique cristallisable dans la solution concentrée et bouillante de tungstate de sodium normal, il se forme un précipité blanc, très collant au bout de quelque temps, qui dépose au fond du vase. Pour rendre ce précipité grenu, on le sépare par décantation de la solution. On ajoute de l'alcool éthylique à 95° , on triture avec une baguette de verre, on décante et on répète plusieurs fois ces essais avec de l'alcool, c'est le traitement alcoolique qui rend le produit grenu. On lave le produit avec de l'éther, on le filtre et on le sèche. Le tungstate de sodium grenu ainsi obtenu mis en solution dans l'eau redevient collant, il se dissout facilement.

Quand on opère à froid, on obtient un précipité qui par simple agitation avec une baguette de verre devient grenu.

Les résultats obtenus figurent dans le tableau IX.

TABLEAU IX

Quantité de tungstate de sodium $\text{WO}_3, \text{Na}_2 2\text{H}_2\text{O}$ dans 15 ou 10 cm^3 d'eau	Quantité d'acide acétique cristallisable	pH	$p = \frac{\text{n. de mol. } \text{WO}_3}{\text{n. de mol. } \text{Na}_2\text{O}}$	Compositions
15 gr.	1 cm^3 .	9,1	1,34	$p_m = 2,05 \text{ } 2\text{WO}_3, \text{Na}_2\text{O}$
10 —	1 —	8,93	1,64	
10 —	1,5	8,9	1,97	
10 —	1,5	8,3	2,14	
10 —	1,8	8,2	2,1	
10 —	1,9	8,0	2,05	
10 —	2.	6,7	2,10	
10 —	2,3	6,2	1,98	
10 —	2,5	6,0	2,12	
10 —	2.	5,85	1,96	
10 —	3.	5,65	2,06	
10 —	3,3	5,53	2,02	
10 —	3,5	5,43	2,16	
10 —	3,6	5,36	2,56	$p_m = 2,55 \text{ } 5\text{WO}_3, 2\text{Na}_2\text{O}$
10 —	4.	5,26	2,60	
15 —	5.	5,2	2,49	
10 —	4.	5,08	2,60	
10 —	4,5	5,0	2,47	
10 —	5.	4,96	2,60	
15 —	7.	4,9	2,50	
10 —	5,5	4,8	2,63	
10 —	6.	4,79	2,5	
10 —	10.	4,47	2,84	
<i>à chaud.</i>				
10 —	15 cm^3	3,8	2,99	$p_m = 3,04 \text{ } 3\text{WO}_3, \text{Na}_2\text{O}$
10 —	20 —	3,6	2,97	
15 —	40 —	3,45	3,14	
10 —	30 —	3,35	3,04	
20 —	40 —	3,0	3,0	
10 —	50 —	2,86	3,01	
10 —	60 —	2,6	3,12	
<i>à froid.</i>				
10 —	15 cm^3	3,8	2,97	$p_m = 3,07 \text{ } 3\text{WO}_3, \text{Na}_2\text{O}$
10 —	20 —	3,6	3,17	
10 —	30 —	3,3	3,0	
20 —	40 —	3,0	3,09	
10 —	50 —	2,85	3,05	
10 —	60 —	2,6	3,15	

Il ressort des résultats figurant dans le tableau IX qu'il existe trois paliers.

Bitungstate de sodium.

Le premier palier correspond à l'intervalle de pH compris entre 8,9 et 5,43. Le rapport moyen $\frac{\text{n. de mol. WO}_3}{\text{n. de mol. Na}_2\text{O}}$ pour le tungstate obtenu est 2,05.

La composition du tungstate est donc $2\text{WO}_3, \text{Na}_2\text{O}$. C'est le bitungstate. C'est un produit blanc, très soluble dans l'eau, chauffé au bec bunsen il jaunit, puis il fond ; à froid il devient blanc. L'acide chlorhydrique le décompose à froid en donnant l'acide tungstique. Nous avons déterminé la teneur du bitungstate en eau de cristallisation ; dans ce but, le produit filtré, séché avec du papier filtre, est laissé dans une cloche, en présence d'acide sulfurique jusqu'au poids constant. Le produit est divisé en deux parties : dans l'une on a dosé l'acide tungstique au moyen de chlorhydrate de benzidine, et dans l'autre on a dosé l'eau en le chauffant directement au bec bunsen.

L'analyse de 1 gr. 352 du produit a donné 0 gr. 9922 d'anhydride tungstique, 0 gr. 1339 d'oxyde de sodium et 0 gr. 2271 d'eau. En conséquence, on a $\text{WO}_3 \text{ } \% = 73,32$, $\text{Na}_2\text{O } \% = 9,91$ et $\text{H}_2\text{O } \% = 16,80$.

Les % calculés en se basant sur la formule $2\text{WO}_3, \text{Na}_2\text{O}, 6\text{H}_2\text{O}$ pour le bitungstate cristallisé, sont : $\text{WO}_3 \text{ } \% = 73,19$, $\text{Na}_2\text{O } \% = 9,80$ et $\text{H}_2\text{O } \% = 17,01$.

Un deuxième essai fait dans les mêmes conditions donne des résultats analogues.

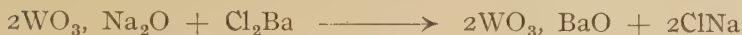
Le bitungstate de sodium possède donc six molécules d'eaux de cristallisation.

Le produit hydraté laissé pendant 4 heures dans l'étuve à 110° perd une demi-molécule d'eau environ.

En partant du bitungstate de sodium par la double décomposition avec chlorure de baryum, nous avons obtenu le bitungstate de baryum. Voici quelques résultats :

pH de cristallisation	$\frac{\text{n. de mol. WO}_3}{\text{n. de mol. Na}_2\text{O}}$	$\frac{\text{n. de mol. WO}_3}{\text{n. de mol. BaO}}$
8,0	2,05	2,07
6,7	2,1	2,05

La réaction de précipitation peut donc être représentée par l'équation :



L'existence du bitungstate de sodium avait été déjà mise en évidence par Lefort (21) et niée par d'autres auteurs comme Walcott Gibbs (22), Knorre (23), Conzales (24) et Smith (25).

Lefort avait obtenu le bitungstate de sodium en saturant une solution concentrée du tungstate de sodium normal par l'acide acétique jusqu'à ce que le tournesol vire au rouge. L'intervalle de pH du tournesol est 5,0-8,0. Il a obtenu, donc, le bitungstate pour un pH inférieur à 5,0. Tandis que nous l'avons obtenu pour les pH supérieurs à 5,43.

Tungstate de sodium $5\text{WO}_3, 2\text{Na}_2\text{O}$.

Le deuxième palier correspond à l'intervalle de pH compris entre 5,26 et 4,79. Le rapport $\frac{\text{n. de mol. WO}_3}{\text{n. de mol. Na}_2\text{O}}$ pour le tungstate de sodium obtenu est 2,56. La composition du tungstate est donc $5\text{WO}_3, 2\text{Na}_2\text{O}$. C'est un produit blanc qui se présente à l'état de petits cristaux. Il est soluble dans l'eau, chauffé au bec bunsen il jaunit, puis il fond, refroidi il devient blanc-jaune. L'acide chlorhydrique l'attaque à froid et donne l'acide tungstique. Nous avons déterminé la teneur de ce tungstate en eau de cristallisation, en suivant la technique décrite précédemment. L'analyse de 1 gr. 5042 du produit a donné 1 gr. 1803 d'anhydride tungstique, 0 gr. 1272 d'oxyde de sodium et 0 gr. 1966 d'eau. En conséquence on a : $\text{WO}_3 \text{ \%} = 78,47$; $\text{Na}_2\text{O \%} = 8,46$ et $\text{H}_2\text{O \%} = 13,07$.

Les % calculés, en se basant sur la formule $5\text{WO}_3, 2\text{Na}_2\text{O}, 11\text{H}_2\text{O}$, pour le tungstate acide cristallisé sont $\text{WO}_3 \text{ \%} = 78,27$; $\text{Na}_2\text{O \%} = 8,37$ et $\text{H}_2\text{O \%} = 13,36$.

Le tungstate acide de sodium possède donc onze molécules d'eau de cristallisation.

En partant de ce tungstate, par la double décomposition avec chlorure de baryum, nous avons obtenu au lieu du sel de baryum correspondant comme dans le cas du bitungstate, le paratungstate de baryum.

Voici quelques résultats :

pH de cristallisation	$\frac{\text{n. de mol. WO}_3}{\text{n. de mol. Na}_2\text{O}}$	$\frac{\text{n. de mol. WO}_3}{\text{n. de mol. BaO}}$
5,36	2,56	2,25
5,0	2,47	2,20
4,8	2,63	2,29
4,79	2,5	2,30

Il ressort de ces résultats qu'il y a décalage quand on passe du sel de sodium au sel de baryum. Cela provient, probablement, de la solubilité moindre du paratungstate de baryum par rapport au tungstate acide de baryum et aussi de la différence de pH de précipitation et de cristallisation.

Le tungstate $5\text{WO}_3, 2\text{Na}_2\text{O}$ avait déjà été obtenu par d'autres auteurs comme Lefort (21), Forcher (27), de Marignac (19).

Lefort obtient ce tungstate acide de sodium dans les conditions où nous obtenons le tritungstate de sodium. Cette divergence provient, probablement, de ce que l'auteur, après avoir obtenu son produit, le dissout dans l'eau et fait recristalliser. Il est probable que pendant cette dissolution et recristallisation, les conditions du milieu n'étant plus les mêmes, on obtient des produits différents.

Tritungstate de sodium.

Le troisième palier correspond à l'intervalle de pH compris entre 3,8 et 2,6, pour lequel le rapport $\frac{\text{n. de mol. WO}_3}{\text{n. de mol. Na}_2\text{O}}$ pour le tungstate obtenu est 3,05 (à chaud) et 3,09 (à froid). La composition du tungstate est donc $3\text{WO}_3, \text{Na}_2\text{O}$, c'est le tritungstate de sodium.

C'est un produit blanc qui devient collant quand on le met dans l'eau, puis il se dissout, chauffé au bec Bunsen il devient d'abord verdâtre puis jaunâtre, il fond ensuite. Par refroidissement il reste gris-noirâtre. L'acide chlorhydrique ne le décompose pas à froid, à chaud cet acide le décompose en donnant l'acide tungstique. Le tritungstate de sodium possède quatre molécules d'eau.

En partant de ce tritungstate nous avons obtenu par la double décomposition avec chlorure de baryum, les résultats suivants :

pH de cristallisation	$\frac{\text{n. de mol. WO}_3}{\text{n. de mol. Na}_2\text{O}}$	$\frac{\text{n. de mol. WO}_3}{\text{n. de mol. BaO}}$
3,6	2,97	2,54
3,35	3,04	2,60
2,6	3,12	2,50

Il ressort de ces résultats qu'il y a décalage quand on veut passer du tritungstate de sodium au tritungstate de baryum. Comme pour le cas précédent, cela provient de la solubilité moindre du tungstate acide de baryum par rapport au bitungstate de baryum et aussi de la différence entre le pH de cristallisation et de précipitation.

Il est donc impossible d'obtenir le tritungstate de baryum par la double décomposition du tritungstate de sodium.

Le tritungstate de sodium avait déjà été obtenu par Lefort (21) par dissolution de bitungstate de sodium dans l'acide acétique bouillant, et nié par d'autres auteurs comme Smith (25).

Dans les conditions où nous obtenons le tritungstate de sodium, Lefort prétend obtenir le tungstate acide de sodium avec le rapport $\frac{\text{n. de mol. WO}_3}{\text{n. de mol. Na}_2\text{O}}$ égal à $\frac{5}{2}$. Cette divergence est due probablement, à la même cause que nous avons signalée plus haut.

B) Etude des tungstates de sodium obtenus par cristallisation en fonction de l'acide formique et du pH.

Les essais par emploi de l'acide formique sont pratiqués d'une manière analogue à ceux effectués avec de l'acide acétique. Notons toutefois que lorsqu'on ajoute de l'acide formique à la solution très concentrée de tungstate de sodium, la solution devient sirupeuse et il n'y a pas de cristallisation. Il ne faut donc pas utiliser des solutions de tungstate de sodium très concentrées. On observe également que lorsque la quantité d'acide formique ajoutée augmente, les solutions prennent au contact de l'air, au cours des cristallisations, une coloration bleue de plus en plus intense, sans doute due à une réduction. Le tungstate obtenu est lavé, redissous. La dissolution est filtrée puis elle est soumise à la recristallisation. Pendant ces opérations, il est probable que le produit change de composition.

Les résultats obtenus figurent dans le tableau X.

TABLEAU X

Quantité de WO_3 Na_2O dans 10 cm^3 d'eau	Quantité d'acide formique pur	pH	$P = \frac{\text{m. de mol. } \text{WO}_3}{\text{n. de mol. } \text{Na}_2\text{O}}$	Compositions
10 gr.	0 cm^3 5	9,1	1,1	
»	1 cm^3	8	2,09	
»	1,5	6,1	1,85	$P_m = 2,01 \quad 2\text{WO}_3, \text{Na}$
»	2	7,5	2,04	
»	2,5	5,2	2,20	
»	3	4,9	1,86	
»	3,5	3,6	2,38	$P_m = 2,34 \quad 7\text{WO}_3, 3\text{Na}$
»	5	3,3	2,31	
»	10	2,8	3,43	$P_m = 3,2 \quad 3\text{WO}_3, \text{Na}_2\text{O}$
»	20	2,6	2,88	

Il ressort des résultats du tableau X qu'il existe trois paliers.

Bitungstate de sodium.

Le premier palier correspond à l'intervalle de pH compris entre 8 et 4,9, le rapport moyen $\frac{\text{n. de mol. WO}_3}{\text{n. de mol. Na}_2\text{O}}$ du tungstate obtenu est 2,01 ; on a donc le bitungstate de sodium.

Paratungstate de sodium.

Dans l'intervalle de pH compris entre 3,9 et 3,3, le rapport moyen $\frac{\text{n. de mol. WO}_3}{\text{n. de mol. Na}_2\text{O}}$ du tungstate obtenu est 2,34. On a donc le paratungstate de sodium de composition $7\text{WO}_3, 3\text{Na}_2\text{O}$.

Tritungstate de sodium.

Le troisième palier correspond à l'intervalle de pH compris entre 2,8 et 2,6. Dans cet intervalle de pH on a, comme dans le cas de l'acide acétique, une précipitation. Le précipité est collant et sirupeux. En traitant ce précipité de la même manière que le précipité obtenu par l'emploi d'acide acétique, on rend le précipité grenu. Pour ce palier, le rapport moyen $\frac{\text{n. de mol. WO}_3}{\text{n. de mol. Na}_2\text{O}}$ est égal à 3,23. Il semble se former le tritungstate de sodium.

C) Etude de la formation des tungstates de sodium par cristallisation en fonction de l'acide chlorhydrique et du pH.

On opère de la même façon qu'avec les acides acétique et formique.

Voici quelques résultats obtenus :

TABLEAU XI

Quantité de $\text{WO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ $2\text{H}_2\text{O}$ dans 10 cm^3 d'eau	pH	$p = \frac{\text{n. de mol. } \text{WO}_3}{\text{n. de mol. } \text{Na}_2\text{O}}$	Compositions
10 gr.	9,3	0,99	
»	7,2	2,27	$p_m = 2,13 \quad 2\text{WO}_3, \text{Na}_2\text{O}$
»	6,8	1,98	
»	6,1	2,31	
»	5,7	2,32	$p_m = 2,32 \quad 7\text{WO}_3, 3\text{Na}_2\text{O}$
»	5,2	2,35	
»	4,3	2,30	

Il ressort des résultats du tableau XI que dans l'intervalle de pH compris entre 7,2 et 6,8, le rapport moyen $\frac{\text{n. de mol. } \text{WO}_3}{\text{n. de mol. } \text{Na}_2\text{O}}$ est 2,13. Nous croyons probable qu'il se forme un bitungstate de sodium.

Dans l'intervalle de pH compris entre 6,1 et 4,3, le rapport moyen $\frac{\text{n. de mol. } \text{WO}_3}{\text{n. de mol. } \text{Na}_2\text{O}}$ est égal à 2,32, ce qui correspond à la composition de $7\text{WO}_3, 3\text{Na}_2\text{O}$. Il s'est donc formé le paratungstate de sodium qui possède seize molécules d'eaux de cristallisation.

D'après les résultats obtenus avec de l'acide acétique, de l'acide formique et de l'acide chlorhydrique, on constate que l'acide formique et l'acide chlorhydrique donnent lieu à la formation de paratungstate de sodium, contrairement à ce qu'on avait observé avec l'acide acétique. La nature de l'acide a donc une certaine influence sur la constitution des tungstates alcalins complexes.

CHAPITRE II

ETUDE DES DIVERS TUNGSTATES OBTENUS PAR PRÉCIPITATION EN FONCTION DES DIFFÉRENTS ACIDES ET DU pH

Méthode employée pour la précipitation des tungstates.

Le produit utilisé pour cette étude est le tungstate de sodium $\text{WO}_4\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, que nous avons analysé et dosé. Nous préparons avec ce produit des liqueurs de titres connus. Nous prélevons dans un becher en pyrex à l'aide d'une burette, une quantité exactement connue $A \text{ cm}^3$ de cette liqueur titrée de tungstate de sodium. Nous ajoutons à ces $A \text{ cm}^3$ une certaine quantité d'acide titré et nous portons le mélange à l'ébullition pendant 3 à 4 minutes afin que les équilibres s'établissent. Nous laissons refroidir la prise d'essai pour qu'elle prenne la température ambiante de 20° . Au moyen de comparateur de Hellige et des indicateurs qui ont été contrôlés, nous prenons le pH de la solution. Le pH est aussi déterminé potentiométriquement, mais sur d'autres essais préparés dans les mêmes conditions et en petites quantités.

Sans rien perdre de la solution, nous la reportons à l'ébullition et nous la précipitons par des solutions des divers sels

métalliques, employées en excès. Nous avons vérifié que la quantité du précipitant employé peut varier notablement sans que la composition du précipité soit modifiée, lorsqu'on se maintient dans l'intervalle de pH où le précipité correspond à un palier. De l'alcool éthylique est ajouté si la précipitation n'est pas abondante ou impossible. Pour réaliser l'équilibre, nous continuons encore le chauffage à l'ébullition pendant quelques minutes. Nous filtrons, suivant le cas à chaud ou à froid, le précipité sur un filtre sans cendre. Nous reprenons sur le filtrat le pH qui nous donne le pH de la solution après précipitation. Nous lavons le précipité soit avec de l'eau seule, ou avec une solution aqueuse d'alcool éthylique, soit de l'alcool à 95°, jusqu'à ce qu'on ne retrouve plus les réactions du cation précipitant dans les eaux de lavage. Nous séchons le précipité à 100-110°. Nous séparons le précipité du filtre, nous brûlons le filtre dans une capsule de platine tarée préalablement et nous y ajoutons, sans en rien perdre, le reste du précipité. Nous calcinons la totalité du précipité au bec Buñsen et nous le pesons. Le poids du tungstate peut nous permettre de connaître la composition du précipité.

Nous avons aussi employé la méthode qui consiste à sécher le produit sous le vide et en présence d'acide sulfurique, pour connaître son eau d'hydratation, ou à l'étuve, puis le diviser en deux parties dont une première partie permet de doser l'eau par chauffage, et dont l'autre est utilisée pour le dosage des autres éléments.

Méthodes d'analyses employées.

Pour connaître la composition du précipité obtenu, nous avons employé deux méthodes, une méthode indirecte et une méthode directe.

Méthode indirecte.

Admettons que (A) cm³ la solution titrée de tungstate de sodium correspondent à (B) gr. d'anhydride tungstique WO₃. Soit (C) le poids du précipité calciné.

On rassemble le filtrat et les eaux de lavage sans en rien perdre, dans un becher et on précipite l'acide tungstique en solution, généralement avec le chlorhydrate de benzidine, plus rarement avec le nitrate mercurieux, suivant les méthodes décrites dans la première partie de notre étude.

Soit (D) le poids d'anhydride tungstique trouvé dans les eaux de lavages.

Connaissant B, C, D, il est facile de déduire la composition du précipité.

Méthode directe.

Cette méthode consiste à analyser le précipité obtenu ; nous nous sommes servis à cet effet soit de l'attaque du produit, non calciné ou calciné, pesé et finement broyé, par l'acide chlorhydrique concentré, soit de cinq attaques successives par une solution d'acide nitrique à 10 ou à 14 %. On sépare l'anhydride tungstique, comme nous l'avons précédemment expliqué, et on le pèse. Soit (q) ce poids.

Dans les eaux de lavage on dose le sel métallique.

Nous avons dosé le baryum, le strontium et le plomb à l'état de sulfate et le calcium par la méthode volumétrique.

Calculs des compositions des précipités obtenus.

Pour trouver la composition du précipité obtenu, nous utilisons des procédés de calcul différents suivant que la méthode d'analyse employée est indirecte ou directe.

Méthode de calcul d'après l'analyse indirecte.

La composition du précipité peut être mise sous la forme $p\text{WO}_3, \text{MO}$, où p n'est généralement pas un nombre entier. Nous cherchons le coefficient p.

D'après les significations des lettres B, C, D, le poids de l'anhydride tungstique qui est combiné à l'oxyde métallique MO (M étant le cation) est $B - D = E$. Le poids de l'oxyde

métallique MO combiné à l'anhydride tungstique est $C - E = F$. D'autre part, soit (P) le poids moléculaire de l'oxyde métallique, celui de l'anhydride tungstique WO_3 est 232. Donc :

$$P = \frac{E \times P}{F \times 232}$$

Méthode de calcul d'après l'analyse directe.

Ainsi que nous l'avons déjà indiqué, pendant l'attaque soit avec l'acide chlorhydrique concentré soit avec une solution d'acide nitrique, il y a toujours un peu d'acide tungstique qui passe en solution. Par conséquent, si on ne tient pas compte de cet acide dissous et si on fait le calcul en se basant sur la quantité d'anhydride tungstique qui reste insoluble et sur le poids de l'oxyde métallique déterminé expérimentalement dans les eaux de lavage, on trouve un coefficient un peu plus faible que le coefficient réel.

Soit (B) le poids de l'anhydride tungstique correspondant à la prise d'essai A cm³; (C) le poids du précipité sur lequel on fait l'attaque, E' le poids de l'anhydride tungstique trouvé après l'attaque; F le poids de l'oxyde métallique trouvé expérimentalement. D'après ce que nous avons dit, E est un peu différent du poids de l'anhydride tungstique obtenu par la méthode indirecte. On déduit le poids d'anhydride tungstique combiné dans le tungstate, en retranchant du poids C du tungstate analysé le poids F de l'oxyde métallique trouvé expérimentalement : $C - F = E$. Donc :

$$P = \frac{E \times P}{F \times 232}$$

Les deux valeurs de F ainsi que les deux valeurs de E sont très rapprochées, mais n'ont pas exactement la même valeur selon que l'on se base sur la méthode indirecte ou sur la méthode directe.

Exemple d'analyse d'un tungstate de baryum.

Calcul d'après la méthode indirecte. — Le poids de l'anhydride tungstique mis en expérience $B = 0 \text{ gr. } 58$, le poids du précipité calciné $C = 0 \text{ gr. } 549$; le poids de l'anhydride tungstique trouvé dans les eaux de lavage $D = 0 \text{ gr. } 1511$. Le poids de l'anhydride tungstique combiné à l'oxyde de baryum est $0,58 - 0,1511 = 0,4289$; le poids de l'oxyde de baryum est $0,549 - 0,4289 = 0,1201$. D'où :

$$p_1 = \frac{153 \times 0,4289}{232 \times 0,1201} = 2,36$$

Calcul d'après la méthode directe. — Après l'attaque, sur $0 \text{ gr. } 549$ de tungstate, le poids d'anhydride tungstique trouvé est $0 \text{ gr. } 4265$; l'oxyde de baryum trouvé expérimentalement est $0 \text{ gr. } 1179$, d'où :

$$p_2 = \frac{153 \times 0,4265}{232 \times 0,1179} = 2,38$$

Le calcul fait avec le poids d'anhydride tungstique trouvé en retranchant du poids de tungstate analysé, le poids de l'oxyde de baryum trouvé expérimentalement donne $p_3 = 2,41$.

Méthode conductimétrique.

Nous avons suivi la précipitation des divers tungstates par des mesures de conductibilité électrique. Le mélange de deux réactifs entraîne toujours dans le cas des tungstates de baryum et de plomb, une précipitation immédiate. Dans le cas des tungstates de strontium et de calcium pour les solutions ayant un $\text{pH} > 7,3$, on a une précipitation immédiate ; pour les autres, il faut ajouter de l'alcool éthylique.

100 cm³ de la solution à étudier sont introduites dans un becher en pyrex de 250 cm³ dans lequel on plonge le système d'électrodes (fig. I) disposées verticalement. Ces électrodes préa-

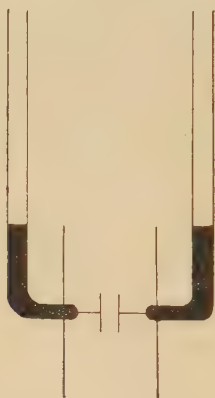


FIG. I

lablement recouvertes de noir de platine par électrolyse, sont constituées par deux lames de platine présentant une surface de 2 cm² et distantes de 4 mm. Leur position relative est rigoureusement fixe ; la cellule se lave très facilement.

Le tout est mis dans un thermostat qui donne facilement le vingtième de degré. Dans tous les cas on détermine la résistance de la solution à étudier, initialement d'abord, puis après l'addition des quantités connues du réactif titré. Le réactif est ajouté au moyen d'une microburette divisée en 1/100 cm³. Après chaque addition de réactif, la cuve est agitée par l'électrode ou par une baguette, pour assurer le mélange. On s'assure avant toute mesure que la température désirée est rigoureusement atteinte.

La détermination des résistances est faite par la méthode de Kohlrausch avec un appareil fabriqué par l'association des ouvriers en instruments de précision.

On a utilisé comme source de courant alternatif une lampe au néon (Philips) branchée entre le secteur à 110 volts et le pont.

La deuxième borne du secteur est reliée directement à la deuxième borne d'alimentation du pont.

La détection du courant dans le pont est faite à l'aide d'un casque téléphonique sensible.

Les résultats sont traduits par une courbe en portant les volumes de réactifs en abscisses et les résistances en ordonnées. Nous ferons connaître ultérieurement ces courbes après les résultats obtenus par les méthodes d'analyses chimiques.

ÉTUDE DE LA FORMATION DES TUNGSTATES DE BARYUM EN FONCTION DES DIFFÉRENTS ACIDES ET DU pH

Nous avons recherché la variation de la composition du tungstate de baryum précipité en fonction du pH de la solution que l'on précipite.

Les variations du pH des solutions sont obtenues par addition de soude et d'acides titrés. Nous avons aussi étudié l'influence de la nature de l'acide en provoquant les précipitations en présence de quatre acides différents, les acides acétique, formique, chlorhydrique, nitrique.

A) Influence du pH et de l'acide acétique sur la composition du tungstate de baryum précipité.

Les résultats obtenus, en suivant le mode opératoire décrit plus haut, figurent dans le tableau XII.

TABLEAU XII

Nombres de cm ³ de soude ou d'acide acétique ajoutés à 50 cm ³ de WO ₃ Na ₂ , 2H ₂ O 1 molgr. 20 litre	pH avant la précipi- tation	pH après la précipi- tation	$p = \frac{n. \text{ de mol. WO}_3}{n. \text{ de mol. BaO}}$	Compositions
5 cm ³ de soude N /10	> 12,8	> 12,8	0,97	
1 cm ³	10,6	7,1	1,01	$p_m = 1,01 \text{ WO}_3, \text{ BaO}$
Rien	7,7	6,4	0,99	
1 cm ³ d'acide acé- tique (N /10)	7,6		0,99	
2 cm ³ d'acide acé- tique (N /10)	7,4		1,05	
1 cm ³ d'acide acé- tique (N)	7,3	5,2	1,08	$p_m = 2,05 \text{ 2WO}_3, \text{ BaO}$
2 cm ³ »	7,0	5,0	1,2	
3 cm ³ »	6,0	4,9	1,59	
4 cm ³ »	5,6	4,8	1,84	
5 cm ³ »	5,2	4,7	2,03	
5 cm ³ 5 »	5,1		2,01	
6 cm ³ »	5,0	4,6	2,05	
6 cm ³ 5 »	4,9		2,15	
7 cm ³ »	4,7		2,16	$p_m = 2,36 \text{ 7WO}_3, \text{ 3BaO}$
7 cm ³ 5 »	4,65		2,15	
8 cm ³ »	4,6	4,4	2,34	
9 cm ³ »	4,4		2,25	
10 cm ³ »	4,3	4,3	2,31	
11 cm ³ »	4,2		2,33	
12 cm ³ »	4,16		2,35	
13 cm ³ »	4,1		2,42	
14 cm ³ »	4,08	4,2	2,40	$p_m = 2,58 \text{ 10WO}_3, \text{ 4BaO}$ ou $5\text{WO}_3, \text{ 2BaO}$
15 cm ³ »	4,05		2,39	
18 cm ³ »	4,0	4,0	2,43	
20 cm ³ »	3,9		2,53	
25 cm ³ »	3,8		2,59	
15 cm ³ d'acide acétique 2N	3,6	3,6	2,64	
20 cm ³ »	3,5	3,5	2,58	
2 cm ³ 5 d'acide acé- tique cristallisable	3,4	3,4	2,93	$p_m = 3,02 \text{ 3WO}_3, \text{ BaO}$
4 cm ³ »	3,3	3,3	3,05	
5 cm ³ »	3,2	3,2	3,0	
8 cm ³ »	2,8	2,8	3,09	
10 cm ³ »	2,7	2,7	3,08	
15 cm ³ »	2,6	2,6	2,99	

Il ressort des résultats mentionnés à la colonne IV du tableau XII qu'il existe cinq paliers.

Tungstate de baryum normal WO_4Ba .

Le premier palier correspond à l'intervalle de pH compris entre $\text{pH} > 7,3$ et $\text{pH} < 12,8$. Pour ce palier, le rapport moyen $\frac{\text{n. de mol. } \text{WO}_3}{\text{n. de mol. } \text{BaO}}$ est égal à 1,01. Cette composition correspond au tungstate normal WO_4Ba . Comme nous l'avons exposé dans la première partie de notre étude, dans cet intervalle de pH on peut bien doser les tungstates alcalins sous forme de tungstate de baryum WO_4Ba . C'est un précipité blanc, très lourd, facile à filtrer, chauffé au bec ou au chalumeau reste blanc; l'acide chlorhydrique à froid le décompose et donne l'acide tungstique. Nous avons déterminé la teneur en eau de ce produit. Dans ce but, le produit filtré est desséché avec du papier filtre et mis en présence d'acide sulfurique. Le produit y est laissé jusqu'au poids constant. Le produit est divisé en deux parties : dans l'une on a dosé l'eau par un simple chauffage au bec Bunsen, et dans l'autre on a dosé l'anhydride tungstique et l'oxyde de baryum. L'analyse de 0 gr. 9734 de tungstate de baryum donne 0 gr. 5711 d'anhydride tungstique WO_3 ; 0 gr. 3797 d'oxyde de baryum et 0 gr. 0224 d'eau. Ramené à 100, on a $\text{WO}_3 \text{ } \% = 58,57$, $\text{BaO } \% = 39,01$, $\text{H}_2\text{O } \% = 2,40$. La composition centésimale du tungstate de baryum de formule $\text{WO}_3 \text{ BaO } 1/2 \text{ H}_2\text{O}$ est $\text{WO}_3 \text{ } \% = 58,88$; $\text{BaO } \% = 38,83$ et $\text{H}_2\text{O } \% = 2,28$.

Le tungstate de baryum obtenu a pour formule WO_4Ba , $0,5\text{H}_2\text{O}$. Ce tungstate a été reconnu par Lefort (34); Péchard (35), après abandon dans l'air humide a eu un tungstate normal de composition $\text{WO}_4\text{Ba} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Pour un pH compris entre 7,3 et 6,0, le rapport du nombre de molécules d'anhydride tungstique au nombre de molécules d'oxyde de baryum présente des valeurs croissantes; ce qui correspond à des mélanges du tungstate de baryum normal et du bitungstate.

Bitungstate de baryum $2\text{WO}_3, \text{BaO}, 2\text{H}_2\text{O}$.

Dans l'intervalle de pH compris entre 5,6 et 4,65, il existe un deuxième palier correspondant à la valeur moyenne 2,05 pour le rapport $\frac{\text{n. de mol. } \text{WO}_3}{\text{n. de mol. } \text{BaO}}$. La formule correspondante à ce corps est $2\text{WO}_3, \text{BaO}$, il s'est formé du bitungstate de baryum.

C'est un corps blanc, amorphe, lourd, facile à filtrer, le liquide surnageant est clair ; chauffé au bec Bunsen il devient jaunâtre, au chalumeau il fond et donne une masse verdâtre. L'acide chlorhydrique à froid le décompose avec mise en liberté de l'acide tungstique.

Nous avons déterminé la teneur en eau de ce produit, en suivant la technique décrite plus haut. L'analyse de 0 gr. 7898 de tungstate de baryum a donné 0 gr. 5597 d'anhydride tungstique, 0 gr. 1847 d'oxyde de baryum et 0 gr. 0454 d'eau. Le pourcentage est $\text{WO}_3 \text{ } \% = 70,86$; $\text{BaO } \% = 23,38$, et $\text{H}_2\text{O } \% = 5,74$.

La composition centésimale du tungstate de baryum de formule $2\text{WO}_3, \text{BaO}, 2\text{H}_2\text{O}$ est $\text{WO}_3 \text{ } \% = 71,05$; $\text{BaO } \% = 23,43$ et $\text{H}_2\text{O } \% = 5,51$. C'est donc bien le bitungstate de baryum de formule $2\text{WO}_3, \text{BaO}, 2\text{H}_2\text{O}$ qui a été obtenu par Lefort (34) par la double décomposition du bitungstate de sodium et qui lui attribuait la formule $2\text{WO}_3, \text{BaO}, \text{H}_2\text{O}$.

Paratungstate de baryum $7\text{WO}_3, 3\text{BaO}$.

Le troisième palier correspond à l'intervalle de pH compris entre 4,6 et 4,0. Pour ce palier le rapport moyen $\frac{\text{n. de mol. } \text{WO}_3}{\text{n. de mol. } \text{BaO}}$ est égale à 2,36. La formule correspondante au tungstate de baryum précipité est $12\text{WO}_3, 5\text{BaO}$ ou $7\text{WO}_3, 3\text{BaO}$. C'est le paratungstate de baryum qui est un produit blanc, amorphe, facile à filtrer. Chauffé au bec bunsen, ce tungstate jaunit, il

fond au chalumeau et donne par refroidissement une masse jaune-verdâtre. Nous avons déterminé la teneur en eau de ce tungstate. L'analyse de 0 gr. 9856 de tungstate de baryum a donné 0 gr. 6761 d'anhydride tungstique, 0 gr. 1925 d'oxyde de baryum et 0 gr. 1170 d'eau. Le pourcentage est $\text{WO}_3 \text{ } \% = 68,59$; $\text{BaO } \% = 19,42$ et $\text{H}_2\text{O } \% = 11,87$.

La composition centésimale du tungstate de composition $7\text{WO}_3, 3\text{BaO}, 16\text{H}_2\text{O}$ est $\text{WO}_3 \text{ } \% = 68,49$; $\text{BaO } \% = 19,32$ et $\text{H}_2\text{O } \% = 12,1$. C'est donc bien le tungstate $7\text{WO}_3, 3\text{BaO}, 16\text{H}_2\text{O}$ que l'on a obtenu.

Ce tungstate a été déjà obtenu par Knorre (37), par la double décomposition entre le paratungstate de sodium et le chlorure de baryum, et par Lotz (36) par la double décomposition entre le paratungstate d'ammonium et le chlorure de baryum.

Tungstate acide de baryum $5\text{WO}_3, 2\text{BaO}$.

Dans l'intervalle de pH compris entre 3,9 et 3,5, le rapport $\frac{\text{n. de mol. } \text{WO}_3}{\text{n. de mol. BaO}}$ présente une valeur moyenne de 2,58. Cette composition est représentée par la formule $5\text{WO}_3, 2\text{BaO}$ ou $10\text{WO}_3, 4\text{BaO}$. Le tungstate a été déjà décrit par Lefort (34) qui l'obtenait par double décomposition du tungstate acide de sodium par l'acétate de baryum.

Tritungstate de baryum $3\text{WO}_3, \text{BaO}$.

Le dernier palier correspond à l'intervalle de pH compris entre 3,4 et 2,6. Pour ce palier, le rapport $\frac{\text{n. de mol. } \text{WO}_3}{\text{n. de mol. BaO}}$ présente la valeur moyenne 3,02. Le tungstate obtenu est par suite le tritungstate de baryum $3\text{WO}_3, \text{BaO}$.

Le tritungstate de baryum ne se forme qu'en chauffant la solution pendant quelque temps. Le corps est blanc, lourd, très grenu, il se rassemble au fond du vase, le liquide surnageant

est trouble, ce trouble passé à travers le filtré. On abandonne au repos un certain temps le mélange à filtrer. On observe que le filtrat est d'abord clair, mais si on lave le précipité avec de l'eau chaude, le filtrat se trouble. Il est préférable de laver avec de l'eau froide. L'acide chlorhydrique n'attaque pas à froid le tritungstate de baryum, par chauffage le produit jaunit indiquant la mise en liberté d'acide tungstique. Le tritungstate de baryum chauffé au bec Bunsen jaunit, il fond au chalumeau et il verdit par refroidissement. Nous avons déterminé la teneur en eau du tritungstate de baryum. L'analyse de 0 gr. 4709 de produit a donné 0 gr. 3625 d'anhydride tungstique, 0 gr. 0784 d'oxyde de baryum et 0 gr. 03 d'eau. Le pourcentage est $\text{WO}_3 \text{ \%} = 76,97$; $\text{BaO \%} = 16,64$ et $\text{H}_2\text{O \%} = 6,15$. La composition centésimale du tungstate répondant à la formule $3\text{WO}_3, \text{BaO}, 3\text{H}_2\text{O}$ est : $\text{WO}_3 \text{ \%} = 77,07$; $\text{BaO \%} = 16,94$ et $\text{H}_2\text{O \%} = 5,98$. C'est donc bien le tritungstate de baryum que l'on a obtenu. Le tritungstate a été déjà produit par Lefort (34) par double décomposition du tritungstate de sodium avec l'acétate de baryum.

Remarque. — On observe que pendant le chauffage au bec ou au chalumeau, à l'exception du tungstate de baryum normal WO_4Ba , les autres tungstates acides changent de couleur. Cela provient probablement d'une dissociation du tungstate acide avec mise en liberté de l'acide tungstique jaune ou vert.

Les résultats obtenus, plus haut, par l'analyse, concordent avec ceux obtenus par la méthode conductimétrique. L'étude des précipitations par conductimétrie est faite avec une solution de tungstate de sodium $\text{WO}_4 \text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\frac{1}{20} \frac{\text{molgr.}}{\text{litre}}$. Pour chaque essai on a prélevé 100 cm³ de la solution de tungstate de sodium laquelle est portée à l'ébullition et ajouté pour avoir un pH bien déterminé, un volume connu d'acide acétique. Le chauffage est continué pendant quelques minutes. Le mélange est refroidi et placé dans un thermostat réglé à 25°. Le titrage est

fait au moyen d'une solution de chlorure de baryum $\frac{1}{2}$ $\frac{\text{molgr.}}{\text{litre}}$

Dans la figure II nous donnons quelques-unes de ces courbes,

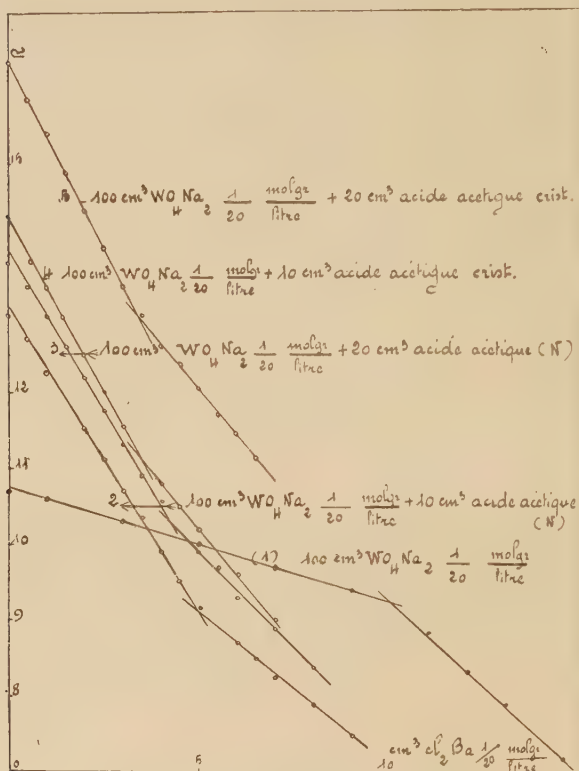


FIG. II

tracées en portant en abscisses les volumes de la solution de chlorure de baryum, et en ordonnées les résistances en ohm. Les essais sont faits à la température de 25°.

La courbe (I) de la figure II est relative à la précipitation

de 100 cm³ d'une solution de tungstate de sodium $\frac{1}{20} \frac{\text{molgr.}}{\text{litre}}$

par une solution de chlorure de baryum $\frac{1}{2} \frac{\text{molgr.}}{\text{litre}}$. L'abscisse du point de rencontre des deux portions de la courbe correspond à l'addition d'une molgr. de chlorure de baryum à une molécule gramme de tungstate de sodium. Elle caractérise donc la formation du tungstate de baryum WO_3, BaO .

La courbe (2) est relative à la précipitation d'un mélange de 100 cm³ de tungstate de sodium $\frac{1}{20} \frac{\text{molgr.}}{\text{litre}}$ et 10 cm³ d'acide

acétique normal par une solution de chlorure de baryum $\frac{1}{2} \frac{\text{molgr.}}{\text{litre}}$.

L'abscisse de la brisure correspond à l'addition d'une molgr. de chlorure de baryum à 2 molgr. de tungstate de sodium. Elle caractérise donc la formation du bitungstate de baryum $2\text{WO}_3, \text{BaO}$.

La courbe (3) est relative à la précipitation d'un mélange de 100 cm³ de tungstate de sodium $\frac{1}{20} \frac{\text{molgr.}}{\text{litre}}$ et 20 cm³ d'acide

acétique normal, par une solution de chlorure de baryum $\frac{1}{2} \frac{\text{molgr.}}{\text{litre}}$. L'abscisse du point anguleux correspond à l'addition

d'une molgr. de chlorure de baryum à 2,33 molgr. de tungstate de sodium. Elle caractérise donc la formation du paratungstate de baryum $7\text{WO}_3, 3\text{BaO}$.

Les courbes (4) et (5) sont relatives à la précipitation des mélanges de 100 cm³ de tungstate de sodium $\frac{1}{20} \frac{\text{molgr.}}{\text{litre}}$ et 10

et 20 cm³ d'acide acétique cristallisable par une solution de chlorure de baryum $\frac{1}{2} \frac{\text{molgr.}}{\text{litre}}$. Les abscisses des points de brisure

correspondent à l'addition d'une molgr. de chlorure de baryum à 3 molgr. de tungstate de sodium. Elles caractérisent donc la formation du tritungstate de baryum $3\text{WO}_3, \text{BaO}$.

B) Influence du pH et de l'acide formique sur la composition du tungstate de baryum précipité.

L'étude a été faite dans les conditions analogues à celles décrites par emploi de l'acide acétique. Les résultats obtenus figurent dans le tableau XIII ; ils se rapportent à 50 cm³ de tungstate de sodium $\frac{1 \text{ molgr.}}{20 \text{ litre}}$.

TABLEAU XIII

Nombres de cm ³ d'acide formique (N) ajoutés à 50 cm ³ de $\text{WO}_3\text{Na}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\frac{1 \text{ molgr.}}{20 \text{ litre}}$	pH avant la précipitation	$p = \frac{\text{n. de mol. } \text{WO}_3}{\text{n. de mol. BaO}}$	Compositions
1 cm ³	6,9	1,25	$p_m = 2,07 \quad 2\text{WO}_3, \text{BaO}$
2 cm ³	6,6	1,62	
3 cm ³	6,0	2,11	
3 cm ³ 5	5,4	2,01	
4 cm ³	4,6	2,35	$p_m = 2,49 \quad 5\text{WO}_3, 2\text{BaO}$
4 cm ³ 5	4,4	2,56	
5 cm ³	3,9	2,46	
6 cm ³	3,8	2,38	
		2,57	
8 cm ³	3,5	2,92	$p_m = 3,1 \quad 3\text{WO}_3, \text{BaO}$
10 cm ³	3,3	3,04	
12 cm ³	3,1	3,26	
14 cm ³	3,0	3,20	
15 cm ³	2,9	3,34	
17 cm ³	2,85	3,5	
20 cm ³	2,8	3,7	
25 cm ³	2,7	3,4	
30 cm ³	2,6	4,2	

L'examen des valeurs de $p = \frac{\text{n. de mol. } \text{WO}_3}{\text{n. de mol. BaO}}$ inscrits dans la troisième colonne du tableau XIII, mettent en évidence l'existence de trois paliers (dans ce cas, nous n'avons pas de palier qui correspond au tungstate normal).

Bitungstate de baryum.

Le premier palier correspond à l'intervalle de pH compris entre 6,0 et 5,4. Pour ce palier, le rapport moyen p est 2,07, ce qui correspond à la formule du bitungstate de baryum $2\text{WO}_3, \text{BaO}$.

Tungstate acide de baryum $5\text{WO}_3, 2\text{BaO}$.

Le deuxième palier correspond à l'intervalle de pH compris entre 4,0 et 3,8 et que la valeur moyenne du rapport p est 2,49, le tungstate de baryum obtenu répond à la formule $5\text{WO}_3, 2\text{BaO}$.

Tritungstate de baryum.

Dans l'intervalle de pH compris entre 3,5 et 3,0, il existe un troisième palier, pour lequel la valeur moyenne du rapport p est 3,1, ce qui correspond à la formule du tritungstate de baryum $3\text{WO}_3, \text{BaO}$.

Les résultats que nous avons obtenu par la méthode conductimétrique concordent avec ceux obtenus par l'analyse.

Remarque. — La précipitation du précipité est immédiate si l'addition d'acide formique normal est inférieure à 10 cm³. A partir de 12 cm³ d'acide formique normal, les précipités ne se forment qu'à l'ébullition. Pour les quantités d'acide formique ajoutées supérieures à 30 cm³, la précipitation devient très difficile même si on prolonge l'ébullition.

C) Influence du pH et de l'acide chlorhydrique sur la composition du tungstate de baryum précipité.

Comme la précipitation du tungstate de baryum est plus difficile à réaliser en présence d'acide chlorhydrique qu'en présence d'acide acétique ou même d'acide formique, nous avons utilisé

une solution de tungstate de sodium plus concentrée, renfermant $\frac{1}{4}$ molgr. pour 20 cm³ de WO₃. La précipitation est pratiquée au moyen d'une solution de chlorure de baryum à 20 %.

Les résultats obtenus figurent dans le tableau XIV.

TABLEAU XIV

Nombre de cm ³ d'acide chlorhydrique (N) pour 20 cm ³ de WO ₃ Na ₂ 2H ₂ O $\frac{1}{4}$ molgr. 4 litre	pH avant la précipitation	p = $\frac{\text{n. de mol. WO}_3}{\text{n. de mol. BaO}}$	Compositions
2 cm ³	7,8	1,23	
3 cm ³	7,7	1,40	
5 cm ³	7,0	1,9	
5 cm ³ 5	6,8	2,03	} p _m = 1,97, 2WO ₃ , BaO p _n = 2,35 7WO ₃ , 3BaO
6 cm ³	6,4	2,35	
6 cm ³ 5	6,0	2,59	
7 cm ³	5,6	2,57	
7 cm ³ 5	4,5	3,89	} p _m = 3,93 4WO ₃ , BaO
8 cm ³	3.	3,92	
9 cm ³	1,6	4,0	
10 cm ³	1,1	4,9	

Bitungstate de baryum.

Il ressort du tableau XIV que dans l'intervalle de pH compris entre 7,0 et 6,8, le rapport moyen $p = \frac{\text{n. mol. WO}_3}{\text{n. mol. BaO}}$ a pour valeur 1,97. Il est probable qu'il s'est formé le bitungstate de baryum 2WO₃, BaO.

Paratungstate de baryum.

Par addition de 6 cm³ d'acide chlorhydrique normal à 20 cm³ d'une solution de $\frac{1}{4}$ molgr. on obtient pour $\frac{\text{n. de mol. WO}_3}{\text{n. de mol. BaO}}$

la moyenne de sept analyses égale à 2,35, ce qui crorespond à la formule du paratungstate de baryum $7\text{WO}_3, 3\text{BaO}$. Malgré que le rapport p obtenu pour le pH 6,0 et 5,6 soit un peu différent du rapport précédent, il est probable que pour ces pH aussi il se forme le paratungstate.

On voit d'après l'étude du tableau XIV qu'il y a une brusque diminution de pH quand on passe de 6 à 7 cm³ 5. A cette brusque variation de pH correspond une brusque variation du rapport $\frac{\text{n. de mol. WO}_3}{\text{n. de mol. BaO}}$

Métatungstate de baryum.

Dans l'intervalle de pH compris entre 4,5 et 1,6 le rapport moyen $\frac{\text{n. de mol. WO}_3}{\text{n. de mol. BaO}}$ est égal à 3,93, ce qui correspond à la composition du métatungstate de baryum $4\text{WO}_3, \text{BaO}$.

D) Influence du pH et de l'acide nitrique sur la composition du tungstate de baryum précipité.

Pour les mêmes raisons que dans le cas d'acide chlorhydrique, nous avons employé des solutions de tungstate de sodium à $\frac{1}{4}$ molgr. litre et une solution de chlorure de baryum à 20 %.

Les résultats obtenus figurent dans le tableau XV.

TABLEAU XV

Nombres de cm ³ d'acide nitrique (N) ajoutés à 40 cm ³ de WO ₃ Na ₂ 2H ₂ O $\frac{1}{4}$ molgr. litre	pH avant la précipitation	$p = \frac{\text{n. de mol. WO}_3}{\text{n. de mol. BaO}}$	Compositions
2 cm ³	7,49	1,09	$p_m = 1,98 \quad 2\text{WO}_3, \text{BaO}$
4 cm ³	7,35	0,97	
6 cm ³	7,23	1,37	
8 cm ³	7,07	1,99	
10 cm ³	6,8	1,96	
11 cm ³	6,52	2,0	$p_m = 2,34 \quad 7\text{WO}_3, 3\text{BaO}$
12 cm ³	6,35	2,32	
12 cm ⁴ 5	6,3	2,29	
13 cm ³	6,25	2,34	
13 cm ³ 5	6,2	2,42	
14 cm ³	6,1	2,72	$p_m = 3,9 \quad 4\text{WO}_3, \text{BaO}$
15 cm ³	4,6	3,89	
16 cm ³	2,27	3,85	
18 cm ³	1,57	3,91	
20 cm ³	1,24	3,96	
22 cm ³	1	4,3	

Bitungstate de baryum.

Il ressort des résultats du tableau précédent que dans l'intervalle de pH compris entre 7,07 et 6,52, le rapport moyen $\frac{\text{n. de mol. WO}_3}{\text{n. de mol. BaO}}$ est 1,98. Il s'est donc formé le bitungstate de baryum $2\text{WO}_3, \text{BaO}$.

Paratungstate de baryum.

Dans l'intervalle de pH très réduit, compris entre 6,35 et 6,2, le rapport moyen p est 2,34. Il est formé le paratungstate de baryum $7\text{WO}_3, 3\text{BaO}$.

On observe de l'étude du tableau XV qu'il y a une brusque augmentation de pH quand on passe de 14 cm³ à 15 cm³ d'acide nitrique pour 40 cm³ de solution $\frac{1}{4}$ molgr. litre. Cette brusque

variation de pH est corrélative, d'ailleurs, d'une brusque augmentation du coefficient $p = \frac{n. \text{ de mol. } WO_3}{n. \text{ de mol. } BaO}$.

Métatungstate de baryum.

Dans l'intervalle de pH compris entre 4,6 et 1,24, le rapport moyen $\frac{n. \text{ de mol. } WO_3}{n. \text{ de mol. } BaO}$ est égal à 3,9, ce qui correspond à la composition de métatungstate de baryum. On constate que les résultats obtenus par l'emploi de l'acide nitrique, concordent avec ceux qui ont été obtenus par l'emploi de l'acide chlorhydrique.

COMPARAISON DES RÉSULTATS
DES TABLEAUX XII, XIII, XIV ET XV.

Comparons dans un même tableau les résultats obtenus avec quatre acides différents figurant aux tableaux XII, XIII, XIV et XV.

TABLEAU XVI

Numéro du tableau	Intervalle de pH correspondant aux paliers	$p = \frac{N. \text{ de mol. } WO_3}{N. \text{ de mol. } BaO}$	Compositions des tungstates de baryum
Tableau XII	5,6 - 4,65	2,05	2WO ³ , BaO
Acide acétique.	4,6 - 4,0	2,36	7WO ³ , 3BaO
	3,9 - 3,5	2,58	5WO ³ , 2BaO
	3,4 - 2,6	3,02	3WO ³ , BaO
Tableau XIII	6,0 - 5,4	2,07	2WO ³ , BaO
Acide formique.	4,6 - 3,8	2,49	5WO ³ , 2BaO
	3,5 - 3,0	3,1	3WO ³ , BaO
Tableau XIV	7,0 - 6,8	1,97	2WO ³ , BaO
Acide	6,4 - 6,0	2,35	7WO ³ , 3BaO
chlorhydrique.	4,5 - 1,6	3,93	4WO ³ , BaO
Tableau XV	7,07 - 6,52	1,98	2WO ³ , BaO
Acide nitrique.	6,35 - 6,2	2,34	7WO ³ , 3BaO
	4,6 - 1,24	3,9	4WO ³ , BaO

Il ressort de cette comparaison qu'il se forme dans tous les cas le bitungstate de baryum de composition $2\text{WO}_3, \text{BaO}$; mais l'intervalle de pH où le bitungstate de baryum précipite correspond à des pH moindres quand l'acide chlorhydrique et l'acide nitrique sont remplacés par l'acide formique et quand ce dernier est à son tour remplacé par l'acide acétique.

La nature de l'acide exerce donc une influence sur l'intervalle de pH correspondant à la précipitation du bitungstate.

Le palier correspondant à la composition de $7\text{WO}_3, 3\text{BaO}$, n'apparaît pas dans le cas d'acide formique et pour l'acide chlorhydrique et l'acide nitrique, il se forme pour des pH plus grands dans le cas d'acide acétique.

Le tungstate correspondant à la composition $5\text{WO}_3, 2\text{BaO}$ n'apparaît pas dans le cas d'acide chlorhydrique et nitrique.

On observe que le tritungstate de baryum $3\text{WO}_3, \text{BaO}$, précipite pour un pH compris entre 3,4 et 2,6 dans le cas de l'acide acétique, et entre 3,5 et 3 dans le cas de l'acide formique. Le tritungstate de baryum n'apparaît pas dans le cas d'acide chlorhydrique et d'acide nitrique.

Le métatungstate de baryum n'apparaît pas dans le cas d'acide acétique et d'acide formique.

On observe donc un relèvement des limites du pH correspondant à la précipitation d'un même tungstate de baryum quand on passe de l'acide acétique à l'acide formique et de l'acide formique aux acides chlorhydrique et nitrique.

**INFLUENCE DU pH SUR LA COMPOSITION
DU TUNGSTATE DE STRONTIUM
PRÉCIPITÉ EN PRÉSENCE D'ACIDE ACÉTIQUE.**

L'étude de la précipitation des tungstates de strontium en fonction du pH a été effectuée suivant la méthode précédemment exposée pour l'étude des tungstates de baryum. Les variations du pH des solutions sont obtenues par addition d'acide acétique et de soude titrés.

Les tungstates de strontium ne précipitent pas en milieu acétique. Pour obtenir une précipitation il faut ajouter à la solution de l'alcool éthylique. Nous prélevons, pour chaque essai, 50 cm³ de la solution du tungstate de sodium, $\text{WO}_4\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\frac{1}{20}$ $\frac{\text{molgr.}}{\text{litre}}$ que nous mettons dans un becher ; nous ajoutons une quantité donnée de soude ou d'acide acétique titré. La solution du tungstate est portée à l'ébullition pendant quelques minutes pour l'établissement de l'équilibre. Elle est ensuite refroidie à 20° pour la détermination du pH. On la porte à l'ébullition et on y ajoute une solution de chlorure de strontium 10 à 20 %, pour provoquer la précipitation du tungstate de strontium on ajoute, suivant l'acidité de la solution, 30 à 60 cm³ d'alcool éthylique à 95°. Le chauffage à l'ébullition est continué pendant quelques minutes après la précipitation. Il convient d'abandonner le précipité avant de le filtrer sur un filtre sans

cendre pour obtenir un filtrat exempt de trouble. Le précipité de tungstate de strontium est lavé avec une solution alcoolique aqueuse, ou même avec de l'alcool à 95°.

Quand la quantité d'alcool ajoutée pour la précipitation et pour les lavages est importante, la précipitation de l'acide tungstique par le chlorhydrate de benzidine dans les eaux de lavage devient difficile et même impossible. L'alcool fausse les dosages, il doit être préalablement éliminé.

Pendant l'élimination de l'alcool on constate, dans le cas des solutions faiblement acidulées, qu'il se forme un précipité de tungstates de strontium. Cette précipitation est due, aussi bien à l'élimination du milieu solvant, qu'à la variation de composition de ce milieu solvant puisqu'il s'élimine à la fois de l'alcool, de l'eau, et de l'acide acétique. La formation de ce précipité de tungstate de strontium gêne le dosage de l'anhydride tungstique restant dans les eaux de lavage sous forme de tungstate de benzidine. Pour empêcher la précipitation du tungstate de strontium pendant l'élimination de l'alcool il faut ajouter à la solution, préalablement à l'élimination de l'alcool, 10 à 15 cm³ d'acide acétique concentré.

Les résultats obtenus figurent dans le tableau XVII.

TABIEAU XVII

Nombres de cm ³ d'acide acétique et de soude ajoutés à 50 cm ³ d'une solution de $\text{WO}_4 \text{Na}_2 2\text{H}_2\text{O}$ $\frac{1 \text{ molgr.}}{20 \text{ litre}}$	pH avant la précipitation	$p = \frac{\text{n. de mol. } \text{WO}_3}{\text{n. de mol. } \text{SrO}}$	Compositions
4 cm ³ de NaOH (N/10)	> 12,8	0,98	$p_m = 1,01 \quad \text{WO}_3, \text{SrO}$
1 cm ³ » »	10,6	1,00	
Rien	7,7	1,02	
0 cm ³ 5 d'ac. acétique (N)	7,4	1,05	
2 cm ³ » »	7,0	1,37	$p_m = 2,0 \quad 2\text{WO}_3, \text{SrO}$
3 cm ³ » »	6,0	1,61	
4 cm ³ » »	5,6	1,97	
4 cm ³ 5 » »	5,4	2,03	
5 cm ³ » »	5,2	1,98	
5 cm ³ 5 » »	5,1	2,05	

Nombres de cm ³ d'acide acétique et de soude ajoutés à 50 cm ³ d'une solution de WO ₄ Na ₂ 2H ₂ O $\frac{1 \text{ molgr.}}{20 \text{ litre}}$		pH avant la précipitation	$p = \frac{\text{n. de mol. WO}_3}{\text{n. de mol. SrO}}$	Compositions
6 cm ³	»	5,0	2,73	} p _m = 2,65 8WO ₃ , 3SrO
7 cm ³	»	4,7	2,57	
8 cm ³	»	4,6	2,55	
9 cm ³	»	4,4	2,76	
10 cm ³	»	4,3	2,62	
12 cm ³	»	4,2	2,86	} p _m = 3,06 3WO ₃ , SrO
13 cm ³	»	4,1	2,95	
15 cm ³	»	4,05	3,20	
18 cm ³	»	4,0	3,11	
20 cm ³	»	3,9	3,20	
22 cm ³	»	3,8	3,13	
25 cm ³	»	3,7	3,0	
15 cm ³ d'ac. acét. (2N)		3,6	3,51	
20 cm ³ »	»	3,5	3,65	
2 cm ³ 5 d'ac. acét. crist.		3,4	5,17	
4 cm ³ »	»	3,3	5,28	
5 cm ³ »	»	3,2	4,8	
10 cm ³ »	»	2,8	13,15	
15 cm ³ »	»	2,6	10,35	

Les résultats figurant dans le tableau XVII, mettent en évidence l'existence de 4 paliers.

Tungstate de strontium normal WO₄Sr.

Le premier palier correspond aux pH supérieurs à 7,4, pour ce palier, le rapport moyen $\frac{\text{n. de mol. WO}_3}{\text{n. de mol. SrO}}$ est égal à 1,01.

Cette composition correspond aux tungstates de strontium WO₃, SrO. Le tungstate de strontium a été obtenu par Lefort (34). Ce tungstate est un produit blanc, amorphe, facile à laver. Il se trouve à l'état anhydre. Comme nous l'avons exposé dans la première partie de notre étude, dans cet intervalle de pH on peut doser les tungstates alcalins sous forme de tungstate de strontium WO₄Sr.

Bitungstate de strontium 2WO_3 , SrO .

Dans l'intervalle de pH compris entre 5,6 et 5,1, il existe un deuxième palier pour lequel le rapport moyen p est égal à 2. Cette composition correspond au bitungstate de strontium 2WO_3 , SrO .

Le bitungstate de strontium est un précipité blanc, grenu, amorphe, qui se rassemble au fond du bécher ; le liquide surnageant est clair. Le bitungstate de strontium chauffé au bec Bunsen devient vert clair, il fond très difficilement par chauffage au chalumeau, et il devient vert par refroidissement. Nous avons déterminé la teneur en eau du bitungstate de strontium en abandonnant ce sel en présence d'acide sulfurique jusqu'à poids constant. L'analyse de 0 gr. 6928 de tungstate a donné 0 gr. 5133 d'anhydride tungstique, 0 gr. 1112 d'oxyde de strontium et 0 gr. 0683 d'eau. D'où pourcentage WO_3 % = 74,1, SrO % = 16,02, et H_2O % = 9,84.

La composition centésimale du tungstate de composition 2WO_3 , SrO , $3\text{H}_2\text{O}$, est : WO_3 % = 74,63 ; SrO % = 15,75, et H_2O % = 9,62. Donc, le bitungstate de strontium a pour formule 2WO_3 , SrO , $3\text{H}_2\text{O}$.

Le bitungstate de strontium 2WO_3 , SrO , $3\text{H}_2\text{O}$, a été déjà obtenu par Lefort (34), par la double décomposition du bitungstate de strontium avec l'acétate de strontium.

Tungstate acide de strontium 8WO_3 , 3SrO .

Le troisième palier correspond à l'intervalle de pH compris entre 5,0 et 4,3 ; pour ce palier, le rapport p présente la valeur moyenne 2,65, ce qui correspond à la formule 8WO_3 , 3SrO . Ce tungstate de strontium est un produit blanc, peu grenu, facile à laver, le liquide surnageant est un peu trouble, mais il se clarifie par le repos. Chauffé au bec Bunsen, devient jaune-vert ; il fond au chalumeau et devient verdâtre. Nous avons déterminé la teneur en eau de ce tungstate. L'analyse de 0 gr. 943 de tungstate de strontium a donné 0 gr. 7336 d'anhydride tungs-

tique, 0 gr. 1235 d'oxyde de strontium et 0 gr. 0844 d'eau ; ce qui correspond au pourcentage WO_3 % = 77,8, SrO % = 13,1, et H_2O % = 8,95.

La composition centésimale du tungstate de formule 8WO_3 , 3SrO , $12\text{H}_2\text{O}$ est : WO_3 % = 77,77 ; SrO % = 13 ; H_2O % = 9,09. Donc le tungstate acide de strontium a pour composition 8WO_3 , 3SrO , $12\text{H}_2\text{O}$. Ce tungstate n'a pas été signalé.

Tritungstate de strontium 3WO_3 , SrO .

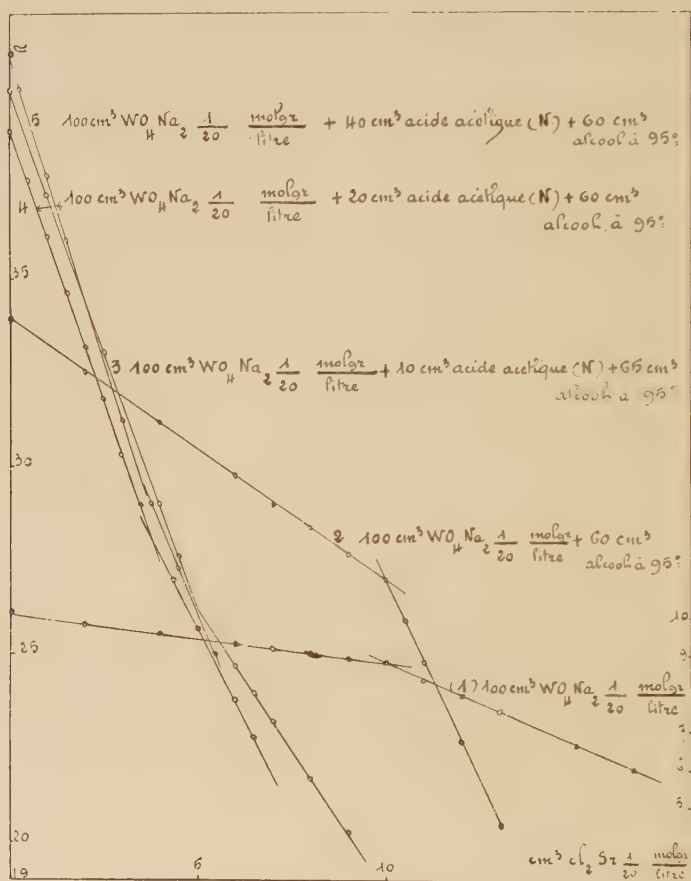
Le quatrième palier correspond à l'intervalle de pH compris entre 4,1 et 3,7 ; pour ce palier le rapport $p = \frac{n. \text{ de mol. } \text{WO}_3}{n. \text{ de mol. } \text{SrO}}$ présente la valeur moyenne 3,1, ce qui correspond à la formule du tritungstate 3WO_3 , SrO .

Le tritungstate de strontium est un produit blanc ; avant de filtrer la solution d'où il a été précipité, il faut abandonner cette solution au repos pendant douze heures. Le liquide surnageant est trouble. Le tritungstate de strontium est cristallin. Ce tritungstate de strontium chauffé au bec Bunsen devient vert et fond. Nous avons déterminé la teneur en eau. L'analyse de 0 gr. 4433 de tungstate de strontium a donné 0 gr. 3464 d'anhydride tungstique, 0 gr. 0493 d'oxyde de strontium et 0 gr. 0473 d'eau, ce qui correspond au pourcentage suivant : WO_3 % = 78,15 ; SrO % = 11,13 et H_2O % = 10,67. La composition centésimale du tungstate de strontium 3WO_3 , SrO , $5\text{H}_2\text{O}$ est : WO_3 % = 78,26 ; S_2O % = 11,63 ; H_2O % = 10,11. Le tritungstate de strontium obtenu répond donc à la formule 2WO_3 , SrO , $5\text{H}_2\text{O}$.

Ce tungstate a été déjà isolé par Lefort (34) en décomposant le tritungstate de sodium par un sel de strontium.

Les résultats obtenus plus haut par l'analyse, concordent avec ceux obtenus par la méthode conductimétrique. Dans la figure III nous donnons quelques-unes de ces courbes tracées en portant en abscisses les volumes de la solution de chlorure de strontium

$\frac{1}{2} \frac{\text{molgr.}}{\text{litre}}$ et en ordonnées les résistances en ohm. Les essais sont faits à la température de 30°.



Les ordonnées de la courbe (1)
sont portées sur le côté droit de la figure.

FIG. III

La courbe (1) est relative à la précipitation de 100 cm³ de tungstate de sodium $\frac{1}{20} \frac{\text{molgr.}}{\text{litre}}$ par une solution du chlorure de

strontium $\frac{1}{2}$ $\frac{\text{molgr.}}{\text{litre}}$. La courbe 2 est relative à un mélange de 100 cm³ de tungstate et 60 cm³ d'alcool éthylique à 95°. Les abscisses des points de brisure correspondent à l'addition d'une molgr. de chlorure de strontium à une molgr. de tungstate de sodium.

La courbe (3) est relative à un mélange de 100 cm³ de tungstate de sodium $\frac{1}{20}$ $\frac{\text{molgr.}}{\text{litre}}$, 10 cm³ d'acide acétique (N) et 65 cm³ d'alcool à 95°. L'abscisse du point de rencontre de deux portions correspond à l'addition d'une molgr. de chlorure de strontium à deux molgr. de tungstate de sodium. Elle caractérise donc la formation du bitungstate $2\text{WO}_3, \text{SrO}$.

La courbe (4) est relative à un mélange de 100 cm³ de tungstate de sodium, 20 cm³ d'acide acétique (N) et 60 cm³ d'alcool à 95°. L'abscisse du point anguleux correspond à 3 cm³ 8 de chlorure de strontium $\frac{1}{2}$ $\frac{\text{molgr.}}{\text{litre}}$ donc à l'addition d'une molgr. de chlorure de strontium à 2 molgr. 63 de tungstate de sodium. Elle caractérise donc la formation de tungstate $8\text{WO}_3, 3\text{SrO}$.

La courbe (5) correspond à un mélange de 100 cm³ de tungstate de sodium à $\frac{1}{20}$ $\frac{\text{molgr.}}{\text{litre}}$, 40 cm³ d'acide acétique (N) et 60 cm³ d'alcool éthylique à 95°. L'abscisse du point de brisure correspond à l'addition d'une molgr. de chlorure de strontium à 3 mlgr. de tungstate de sodium. Elle caractérise donc la formation du tritungstate de strontium.

Remarque. — Tandis que les solutions concentrées du tungstate de sodium seules ou en présence d'acide acétique, précipitent par l'alcool éthylique, il n'est pas de même pour les solution $\frac{1}{20}$ $\frac{\text{molgr.}}{\text{litre}}$.

INFLUENCE DU pH SUR LA COMPOSITION DU TUNGSTATE DE CALCIUM PRÉCIPITÉ EN PRÉSENCE D'ACIDE ACÉTIQUE

Comme pour les deux cas précédents, nous avons étudié d'une façon méthodique la formation des tungstates de calcium en fonction du pH. Les variations du pH des solutions sont obtenues par addition de soude et d'acide acétique titrés.

Les tungstates de calcium ne précipitent en milieu acétique qu'en présence d'alcool éthylique. Dans un grand nombre d'essais nous prenons 50 cm³ de la solution de tungstate de sodium

$\text{WO}_4\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\frac{1 \text{ molgr.}}{20 \text{ litre}}$ ou dans d'autres essais nous employons

20 ou 40 cm³ de la solution $\frac{1 \text{ molgr.}}{4 \text{ litre}}$. La solution est portée

à l'ébullition, elle est additionnée d'un volume donné d'acide acétique ou de soude titrée. La solution est refroidie à 20° pour prendre son pH ; elle est à nouveau portée à l'ébullition, puis additionnée, suivant le cas, de 10 ou 20 cm³ de chlorure de calcium, à 10 ou 20 %, et immédiatement après de 50 à 60 cm³ d'alcool à 95°. On laisse le précipité se rassembler, en abandonnant le système en réaction à froid pendant 12 heures. Le précipité demeure très collant, ce qui gêne la filtration. Pour faire disparaître cette difficulté, on décante complètement le liquide surnageant et on le remplace par de l'alcool à 95°. L'alcool rend le précipité grenu et cristallin. Le précipité filtré sur un filtre sans cendre, est lavé avec de l'alcool à 95°. En vue de la détermination de la quantité d'anhydride tungstique contenu dans le filtrat et dans l'alcool de lavage, nous ajoutons à ce filtrat et à cet alcool de lavage 10 à 15 cm³ d'acide acétique cristallisable, pour empêcher la précipitation du tungstate de calcium pendant l'élimination de l'alcool. L'alcool est com-

plètement éliminé, puis l'acide tungstique est précipité par le chlorhydrate de benzidine sous forme de tungstate de benzidine que l'on calcine.

Les résultats obtenus figurent dans le tableau XVIII.

TABLEAU XVIII

Nombres de cm ³ de soude et d'acide acétique ajoutés à 50 cm ³ d'une solution de WO ₄ Na ₂ 2H ₂ O	pH avant la précipi- tation	$p = \frac{\text{n. de mol. WO}_3}{\text{n. de mol. CaO}}$	Compositions
1 cm ³ de NaOH (N /10)	10,6	0,99	$p_m = 1,02 \text{ WO}_3, \text{ CaO}$
Rien	7,7	1,02	
0 cm ³ 5 d'ac. acétique (N)	7,4	1,05	
2 cm ³ » »	7,0	1,11	
3 cm ³ » »	6,0	1,89	$p_m = 2,0 \text{ 2WO}_3, \text{ CaO}$
4 cm ³ » »	5,6	1,95	
4 cm ³ 5 » »	5,4	2,0	
5 cm ³ 5 » »	5,1	2,16	
6 cm ³ » »	5,0	2,51	$p_m = 2,73 \text{ 8WO}_3, \text{ 3CaO}$
7 cm ³ » »	4,7	2,76	
8 cm ³ » »	4,6	2,71	
9 cm ³ » »	4,4	2,83	
Nombre de cm ³ d'acide acétique ajouté à 20 cm ³ d'une solution de WO ₄ Na ₂ 2H ₂ O à 1 molgr. 4 litre			
15 cm ³ d'ac. acétique (N)	4,8	2,72	$p_m = 2,73 \text{ 8WO}_3, \text{ 3CaO}$
18 cm ³ » »	4,6	2,64	
20 cm ³ » »	4,4	2,73	
1 cm ³ ac. acétique (crist.)	4,4	2,66	
12 cm ³ 5 ac. acét. (2N)	4,3	2,83	
15 cm ³ » »	4,2	2,88	$p_m = 3,11 \text{ 3WO}_3, \text{ CaO}$
20 cm ³ acide acétique	4,1	2,77	
2 cm ³ d'ac. acétique (crist.)	4,0	3,05	
2 cm ³ 5 »	3,9	3,18	
3 cm ³	3,8	3,08	
3 cm ³ 5	3,7	3,1	$p_m = 3,11 \text{ 3WO}_3, \text{ CaO}$
4 cm ³	3,6	3,07	
6 cm ³	3,4	3,18	
10 cm ³	2,9	3,14	

Les résultats figurant dans le tableau XVIII mettent en évidence l'existence de quatre paliers.

Tungstate de calcium normal $\text{WO}_4 \text{ Ca}$.

Le premier palier correspond aux pH supérieurs à 7,4 ; pour ce palier, le rapport moyen $\frac{\text{n. de mol. } \text{WO}_3}{\text{n. de mol. } \text{CaO}}$ est égal à 1,02, ce qui correspond à la formule WO_3, CaO . Comme nous l'avons indiqué dans la première partie de notre étude, dans cet intervalle de pH, on peut doser les tungstates alcalins sous forme de tungstates de calcium WO_3, CaO .

Le tungstate de calcium normal a été décrit par Lefort (34). Il se trouve à l'état anhydre.

Bitungstate de calcium $2\text{WO}_3, \text{CaO}$.

Le deuxième palier correspond à l'intervalle de pH compris entre 6,0 et 5,1, pour ce palier le rapport moyen p est 2,0 ; ce qui correspond à la formule $2\text{WO}_3, \text{CaO}$. Il s'est donc formé le bitungstate de calcium.

Ce tungstate ne précipite qu'en présence d'alcool. La solution devient blanche, on laisse le précipité se rassembler pour un repos de douze heures. Ce précipité est collant. On le rend cristallin comme il a été indiqué plus haut. Le produit calciné devient vert après refroidissement. Nous avons déterminé sa teneur en eau. L'analyse de 0 gr. 7893 de tungstate de calcium a donné 0 gr. 6379 d'anhydride tungstique, 0 gr. 0766 d'oxyde de calcium et 0 gr. 0746 d'eau, d'où le pourcentage $\text{WO}_3 \text{ } \%$ = 80, 82 ; $\text{CaO } \%$ = 9,71 ; $\text{H}_2\text{O } \%$ = 9,45.

La composition centésimale du tungstate de calcium, de formule $2\text{WO}_3, \text{CaO}, 3\text{H}_2\text{O}$ est : $\text{WO}_3 \text{ } \%$ = 80,85 ; $\text{CaO } \%$ = 9,75 ; $\text{H}_2\text{O } \%$ = 9,40. Nous avons donc obtenu le bitungstate de calcium $2\text{WO}_3, \text{CaO}, 3\text{H}_2\text{O}$. Ce bitungstate a été obtenu par Lefort (34), par la double décomposition du bitungstate de sodium en sel de calcium.

Tungstate acide de calcium $8\text{WO}_3, 3\text{CaO}$.

Le troisième palier correspond à l'intervalle de pH compris entre 5,0 et 4,1 ; pour ce palier, le rapport moyen p est 2,73, ce qui correspond à la composition $8\text{WO}_3, 3\text{CaO}$.

En présence d'alcool, il se forme d'abord un louche ; on laisse le précipité se rassembler pour un repos de douze heures. Chauffé au bec Bunsen, ce tungstate devient vert après refroidissement. Nous avons déterminé sa teneur en eau. L'analyse de 0 gr. 9532 de tungstate de calcium a donné 0 gr. 7902 d'anhydride tungstique, 0 gr. 0731 d'oxyde de calcium, et 0 gr. 0896 d'eau, ce qui correspond au pourcentage : $\text{WO}_3 \text{ \%} = 82,91$; $\text{CaO \%} = 7,67$; $\text{H}_2\text{O \%} = 9,40$.

La composition centésimale du tungstate de calcium $8\text{WO}_3, 3\text{CaO}, 12\text{H}_2\text{O}$ est : $\text{WO}_3 \text{ \%} = 82,88$; $\text{CaO \%} = 7,65$; $\text{H}_2\text{O \%} = 9,5$. Le tungstate obtenu répond bien à la formule $8\text{WO}_3, 3\text{CaO}, 12\text{H}_2\text{O}$. Ce tungstate n'a pas été décrit.

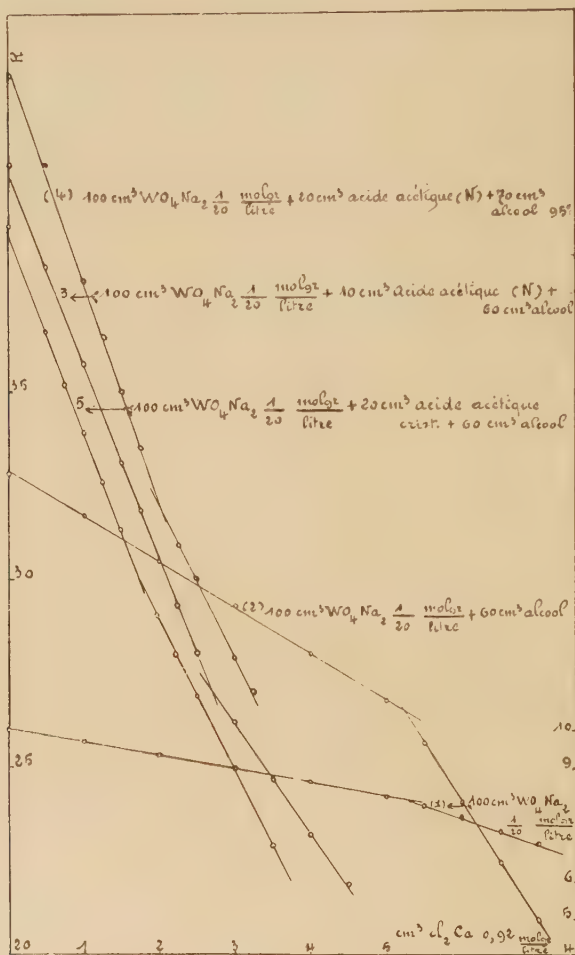
Tritungstate de calcium $3\text{WO}_3, \text{CaO}$.

Pour un pH compris entre 4,0 et 2,9, il existe un quatrième palier correspondant à la valeur moyenne 3,11 pour le rapport $\frac{\text{n. de mol. } \text{WO}_3}{\text{n. de mol. } \text{CaO}}$. La composition correspondante à ce tungstate est $3\text{WO}_3, \text{CaO}$. Il s'est donc formé le tritungstate de calcium.

Le tritungstate de calcium précipite par addition d'alcool éthylique ; après un repos de douze heures, on a des gouttelettes huileuses et collantes, on fait cristalliser ce produit par lavage à l'alcool. Ces gouttelettes se séparent. Le tritungstate donne par calcination un produit qui est vert après refroidissement ; la teneur en eau du tritungstate a été recherchée. L'analyse de 0 gr. 9975 du tungstate a donné 0 gr. 8247 d'anhydride tungstique, 0 gr. 0664 d'oxyde de calcium et 0 gr. 1058 d'eau. Ce qui correspond au pourcentage : $\text{WO}_3 \text{ \%} = 82,68$; $\text{CaO \%} = 6,66$; $\text{H}_2\text{O \%} = 10,61$.

Le calcul pour la composition de $3\text{WO}_3, \text{CaO}, 5\text{H}_2\text{O}$, donne : $\text{WO}_3 \text{ \%} = 82,66$; $\text{CaO \%} = 6,66$, et $\text{H}_2\text{O \%} = 10,69$.

Le tritungstate de calcium a donc pour formule $3\text{WO}_3, \text{CaO}, 5\text{H}_2\text{O}$.



Les ordonnées de la courbe (1)
sont portées sur le côté droit de la figure

FIG. IV

Le tungstate de calcium, de formule $3\text{WO}_3, \text{CaO}, 6\text{H}_2\text{O}$, a été obtenu par Lefort (34) en décomposant le tritungstate de sodium par le chlorure de calcium.

Les résultats obtenus par l'analyse concordent avec ceux obtenus par la méthode conductimétrique. Dans la figure IV nous reproduisons quelques-uns des résultats qui sont obtenus à la température de 30°. Les courbes sont tracées en portant en abscisses les volumes de la solution de chlorure de calcium de $0,92 \frac{\text{molgr.}}{\text{litre}}$.

La courbe (1) est relative à la précipitation de 100 cm³ d'une solution de tungstate de sodium $\frac{1}{20} \frac{\text{molgr.}}{\text{litre}}$ par une solution de chlorure de calcium de $0,92 \frac{\text{molgr.}}{\text{litre}}$. La courbe (2) est relative

à un mélange de 100 cm³ de tungstate de sodium $\frac{1}{20} \frac{\text{molgr.}}{\text{litre}}$ et 60 cm³ d'alcool éthylique. Les abscisses des points de brisure correspondent à l'addition d'une molgr. de chlorure de calcium pour une molgr. de tungstate de sodium. Elles caractérisent donc la formation du monotungstate de calcium WO₃, CaO.

La courbe (3) est relative à la précipitation d'un mélange de 100 cm³ de tungstate de sodium $\frac{1}{20} \frac{\text{molgr.}}{\text{litre}}$, 10 cm³ d'acide acétique normal et 60 cm³ d'alcool éthylique à 95° par une solution de chlorure de calcium à $0,92 \frac{\text{molgr.}}{\text{litre}}$. L'abscisse du point anguleux correspond à l'addition d'une molgr. de chlorure de calcium pour deux molgr. de tungstate de sodium. Elle caractérise donc la formation du bitungstate de calcium 2WO₃, CaO.

La courbe (4) est relative à un mélange de 100 cm³ de tungstate de sodium $\frac{1}{20} \frac{\text{molgr.}}{\text{litre}}$, 20 cm³ d'acide acétique normal et 70 cm³ d'alcool à 95°. L'abscisse du point de brisure correspond à l'addition d'une molgr. de chlorure de calcium à 2 molgr. 60 de tungstate de sodium. Elle caractérise donc la formation du tungstate de calcium 8WO₃, 3CaO.

La courbe (5) correspond à la précipitation d'un mélange de

100 cm³ de tungstate de sodium $\frac{1}{20}$ $\frac{\text{molgr.}}{\text{litre}}$, 20 cm³ d'acide acétique cristallisable, 60 cm³ d'alcool éthylique, par le chlorure de calcium à 0,92 $\frac{\text{molgr.}}{\text{litre}}$. L'abscisse du point anguleux correspond à l'addition d'une molgr. de chlorure de calcium à 3 molgr. de tungstate de sodium. Elle caractérise donc la formation du tritungstate de calcium.

Remarque. — Au cours des essais de précipitation des tungstates de calcium, nous avons constaté que les solutions de tungstate de sodium à $\frac{1}{4}$ $\frac{\text{molgr.}}{\text{litre}}$ précipitaient avec de l'alcool éthylique. Dans ces précipitations nous avons pensé qu'il pouvait se former à côté des précipités de tungstate de calcium des précipités de tungstates alcalins.

L'alcool éthylique précipite le tungstate de sodium normal d'une solution de tungstate de sodium et un polytungstate d'une solution du tungstate de sodium additionnée de l'acide acétique.

La solution de chlorure de calcium ne précipite pas par l'alcool éthylique.

Pour être certain de nos résultats, nous avons analysé directement les précipités en dosant l'oxyde de calcium et l'anhydride tungstique. Les essais ont montré qu'au cours des précipitations, il ne précipite que du tungstate de calcium.

INFLUENCE DU pH SUR LA COMPOSITION DU TUNGSTATE DE PLOMB PRÉCIPITÉ EN PRÉSENCE D'ACIDE ACÉTIQUE.

Comme pour les cas précédents, nous avons étudié la formation des tungstates de plomb en fonction du pH. Les variations du pH des solutions sont obtenues par addition d'acide acétique titré.

Les analyses sont faites par la méthode indirecte ou par la méthode directe par l'emploi soit d'acide chlorhydrique, soit d'acide nitrique, sur le produit non calciné.

Les résultats obtenus figurent dans le tableau XIX.

TABLeAU XIX

de cm ³ d'acide ajouté à 50 cm ³ Solution de WO ₃ 1 molgr. 20 litre	pH	Quantité de tungstate de Plomb trouvé	Poids théori- que corres- pondant au WO ₃ Pb	$p = \frac{\text{n. de mol. WO}_3}{\text{n. de mol. PbO}}$	Compositions
ac. acétique (N)	7,7	1,1735	1,137 dans tous les cas.	40,9	$p_m = 1,01 \text{ WO}_3, \text{ PbO}$
»	7,3	1,1510		0,98	
»	7,0	1,1380		1,00	
»	6,0	1,1295		1,01	
»	5,6	1,1100		1,05	
»	5,2	1,1000		1,07	
»	3,9	1,1117		1,05	
»	3,8	1,0160		1,13	
ac. acétique (crist.)	3,2	1,0352		1,21	
»	2,8	1,0154		1,28	

Nombre de cm ³ d'acide acétique ajouté à 40 cm ³ d'une solution de WO ₄ Na ₂ , 2H ₂ O $\frac{1}{4}$ molgr. litre	pH	$p = \frac{\text{n. de mol. WO}_4}{\text{n. de mol. PbO}}$	Compositions
30 cm ³ d'ac. acétique (N)	4,2	1,07	p _m = 1,03 WO ₄ , PbO
40 cm ³ » »	4,1	1,01	
4 cm ³ d'ac. acétique (crist.)	3,8	1,03	
12 cm ³ » »	3,8	1,12	
20 cm ³ » »	3,0	1,2	
30 cm ³ » »	2,6	1,33	

Les résultats inscrits dans ce tableau mettent en évidence, contrairement aux résultats obtenus dans le cas des tungstates alcalino-terreux, qu'en milieu acétique il ne se précipite que le tungstate normal de plomb WO₄ Pb ou des tungstates dont la composition voisine de tungstate normal.

La troisième colonne du tableau XX donne la quantité de tungstate de plomb trouvée par emploi de 50 cm³ d'une solution de tungstate de sodium $\frac{1}{20}$ molgr. litre

Dans tous les cas la précipitation est immédiate, le précipité se rassemble au fond du vase, les eaux de lavages sont très claires, sauf pour les acidités très élevées, comme c'est le cas pour 20 cm³ d'acide acétique cristallisable. Si on refiltre l'eau de lavage sur le même filtre, on constate qu'elle passe claire. Le chlorhydrate de benzidine ne donne aucun précipité avec les eaux de lavage, malgré l'excès du sel de plomb dans la solution, le sel de plomb se trouvant en petite quantité dans une solution acétique.

Le tungstate de plomb WO₄ Pb chauffé au bec Bunsen reste blanc. Lorsque le rapport $p = \frac{\text{n. de mol. WO}_3}{\text{n. de mol. PbO}}$ est supérieur à 1,07 par chauffage, le produit de précipitation devient légèrement jaune.

Etude conductimétrique. — Les résultats obtenus par l'analyse concordent avec ceux obtenus par la méthode conductimétrique.

Nous avons représenté dans la figure V quelques-unes des courbes obtenues, à la température de 30°.

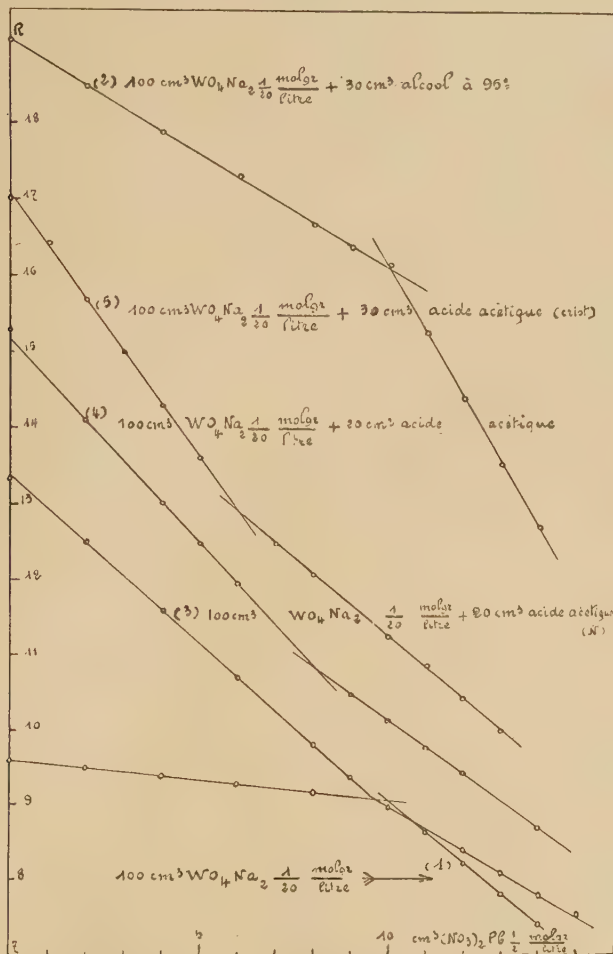


FIG. V

La courbe (1) est relative à la précipitation de 100 cm³ d'une solution de tungstate de sodium $\frac{1}{20}$ molgr. par une solution de nitrate de plomb $\frac{1}{2}$ molgr.

La courbe (2) correspond à un mélange de 100 cm³ de tungstate de sodium et 30 cm³ d'alcool éthylique à 95°.

Les abscisses des points de rencontre des deux portions de courbes correspondent à l'addition d'une molgr. de nitrate de plomb à une molgr. du tungstate de sodium. Elles caractérisent donc bien la formation des tungstates de plomb WO₄Pb.

Les courbes (3), (4) et (5) correspondent successivement aux mélanges de 100 cm³ de tungstate de sodium $\frac{1}{20} \frac{\text{molgr.}}{\text{litr.}}$, 20 cm³ d'acide acétique normal ; 100 cm³ de tungstate de sodium et 20 cm³ d'acide acétique cristallisable ; 100 cm³ de tungstate de sodium et 30 cm³ d'acide acétique cristallisable.

Les abscisses des points anguleux s'accordent avec les résultats obtenus par l'analyse.

Remarque. — Nous avons fait quelques essais avec de l'acide nitrique, pour savoir si la nature de l'acide ne jouait pas une influence sur la précipitation des tungstates de plomb. Les essais sont faits avec une solution de tungstate de sodium $\frac{1}{20} \frac{\text{molgr.}}{\text{litr.}}$.

Les variations du pH sont obtenues par l'addition d'acide nitrique normal. Pour les pH 6,35 et 1,36, on a obtenu successivement 1,27 et 1,82, pour le rapport $\frac{\text{n. de mol. WO}_3}{\text{n. de mol. PbO}}$. Tandis que dans le cas des tungstates de baryum pour les pH voisins on avait obtenu les coefficients 2,32 et 3,96. Donc, par emploi d'acide nitrique, aussi, on obtiendrait des tungstates dont la composition serait voisine de celle de monotungstate.

COMPARAISON DE LA FORMATION DES TUNGSTATES ALCALINO-TERREUX ET DE PLOMB EN FONCTION DU pH ET D'ACIDE ACÉTIQUE.

Pour comparer les résultats obtenus par la précipitation des tungstates alcalino-terreux et de plomb en fonction du pH par l'emploi de soude et d'acide acétique titrés, nous rassemblerons ci-dessous les résultats dans un même tableau.

TABLEAU XX

Tungstates de baryum			Tungstates de strontium		
Intervalle de pH	$\frac{\text{mol. WO}_3}{\text{mol. BaO}}$	Formules	Intervalle de pH	$\frac{\text{mol. WO}_3}{\text{mol. SrO}}$	Formules
12,8 > pH > 7,3	1,01	WO ₃ , BaO	12,8 > pH > 7,4	1,01	WO ₃ , SrO
5,6 — 4,65	2,05	2WO ₃ , BaO	5,6 — 5,1	2,0	2WO ₃ , SrO
4,6 — 4,0	2,36	7WO ₃ , 3BaO			
3,9 — 3,5	2,58	5WO ₃ , 2BaO	5,0 — 4,3	2,68	8WO ₃ , 3SrO
3,4 — 2,6	3,02	3WO ₃ , BaO	4,2 — 3,7	3,09	3WO ₃ , SrO

Tungstates de Calcium			Tungstate de plomb		
Intervalle de pH	$\frac{\text{mol. WO}_3}{\text{mol. CaO}}$	Formules	Intervalle de pH	$\frac{\text{mol. WO}_3}{\text{mol. PbO}}$	Formules
10,6 — 7,4	1,02	WO ₃ , CaO	pH > 3,9	1,01	WO ₃ , PbO
6,0 — 5,4	2,0	2WO ₃ , CaO			
5,0 — 4,1	2,69	8WO ₃ , 3CaO			
4,0 — 2,9	3,11	3WO ₃ , CaO			

Il ressort des résultats comparatifs du tableau XX que le premier palier, relatif à la précipitation du tungstate normal WO₄M correspond au même intervalle de pH pour tous les tungstates alcalino-terreux, le palier est beaucoup plus grand dans le cas du tungstate de plomb.

Le deuxième palier correspond à la précipitation du bitungstate alcalino-terreux, les limites du palier varient un peu d'un bitungstate alcalino-terreux à l'autre.

Le troisième palier correspond à la précipitation du paratungstate de baryum 7WO₃, 3BaO. Les paratungstates de strontium et de calcium de composition analogue n'ont pas pu être mis en évidence. La nature de la base alcalino-terreuse a donc une certaine influence qui se manifeste par cette absence des paratungstates de strontium et de calcium.

Le quatrième palier correspond à la précipitation du tungstate de baryum de composition $5\text{WO}_3, 2\text{BaO}$, le tungstate de strontium $8\text{WO}_3, 3\text{SrO}$ et le tungstate de calcium $8\text{WO}_3, 3\text{CaO}$ ont des compositions très voisines mais les limites de pH entre lesquelles les tungstates de strontium et de calcium précipitent sont plus élevées que celles entre lesquelles précipite le tungstate de baryum $5\text{WO}_3, 2\text{BaO}$.

Le cinquième palier correspond à la précipitation du tritungstate de baryum, du tritungstate de strontium et du tritungstate de calcium. Les limites pour les paliers sont aussi un peu différentes d'un tritungstate alcalino-terreux à l'autre.

Il ressort de cette comparaison que la base (BaO , SrO , CaO , PbO) exerce une influence sur la nature des tungstates qui précipitent. L'influence de la base est encore plus marquée quand on passe des tungstates alcalino-terreux, au tungstate de plomb. Dans le cas de la précipitation des tungstates de plomb, il n'y a de palier (compris entre $\text{pH} = 7,7$ et $\text{pH} = 3,9$) que pour la précipitation du tungstate de plomb normal WO_4Pb .

DOSAGE CONDUCTIMÉTRIQUE DES TUNGSTATES ALCALINS

La courbe des résistances, obtenue par l'addition d'une solution de chlorure de baryum, de strontium, de calcium et de nitrate de plomb, à une solution de tungstate de sodium, est toujours formée de deux droites dont le point d'intersection est bien déterminé.

Comme nous l'avons vu au cours de l'étude des tungstates, la brisure correspond au tungstate normal de baryum, de strontium, de calcium et de plomb, quand le pH de la solution est supérieur à 7,4 pour les trois premiers et 3,9 pour le dernier, fig. II, III, IV et V.

Dans tous ces cas, il se forme un précipité pratiquement insoluble. La solubilité à 15° du tungstate de baryum est 1 à 2 cgr. dans 1000 cm³ d'eau, celle du tungstate de strontium une partie dans 700 parties d'eau, et celle du tungstate de calcium une partie dans 500 parties d'eau ; pour le tungstate de plomb, une partie dans 4.000 parties d'eau (Lefort) (34). La réaction est instantanée et totale, de plus la position de la brisure est fixe et bien déterminée. Les essais faits pour la solution de tungstate de sodium variant entre $\frac{1}{10} \frac{\text{molgr.}}{\text{litr.}}$ et $\frac{1}{40} \frac{\text{molgr.}}{\text{litr.}}$, donnent des résultats pour lesquels la brisure est fixe et indépendante de la dilution et correspondent toutes à la composition du tungstate normal.

Ces faits prouvent que l'on peut appliquer la méthode pour le dosage des tungstates alcalins.

A cause de la solubilité moindre des tungstates de baryum et de plomb, ils sont préférables aux tungstates de strontium et de calcium.

La brisure est d'autant mieux déterminée que l'angle qui lui correspond est plus aigu. Nous sommes arrivés à de bons résultats par addition de l'alcool éthylique à la solution. Comme on peut s'en rendre compte par des courbes des figures III, IV, V, l'alcool modifie l'inclinaison des droites, il en résulte un angle plus aigu. La modification dans l'inclinaison des droites est proportionnelle à la quantité d'alcool ajoutée.

Par addition d'alcool et par une bonne agitation, on fait de bonnes déterminations au bout d'un temps très court.

CHAPITRE III

GÉNÉRALITÉS SUR LES COURBES

DE NEUTRALISATION

POTENTIOMÉTRIQUES ET CONDUCTIMÉTRIQUES.

Si on représente graphiquement les variations de la concentration des ions H^+ ou de la conductibilité, durant la neutralisation d'une base par un acide, par exemple, en fonction de la quantité d'acide ajoutée, on obtient ce que l'on appelle une *courbe de neutralisation potentiométrique* dans le premier cas, et une *courbe de neutralisation conductimétrique* dans le second cas. Vu les limites extrêmement larges entre lesquelles varie la concentration des ions H^+ , Sørensen a proposé l'emploi de leur cologarithme, désigné par le symbole $pH = \text{colog. } (H^+)$. La concentration en ions H^+ étant exprimée en ions grammes par litre.

Lorsqu'on dissout dans l'eau un acide du type HA , comme HCl ou $CH_3 CO_2H$, on admet qu'il se dissocie suivant l'équation d'équilibre :



Une base du type BOH, telle que NaOH, en solution se dissocie suivant l'équilibre :



et pour l'eau on a :



Suivant le degré de dissociation, on classe les acides ou les bases en acides ou bases forts et faibles.

On admet aujourd'hui que les acides et les bases forts et d'une façon générale tous les sels, sont complètement ionisés en solution diluée.

Nous allons brièvement exposer certains résultats que la théorie de dissociation électrolytique prévoit et que nous avons confirmés quelques-uns par l'expérience, pour en tirer des conclusions utiles pour notre étude sur le tungstate de sodium.

a) *Courbes de neutralisation d'une base forte par un acide fort ou vice-versa.*

1^{er} cas : *base seule ou mélangée avec un sel d'acide et de base forts.* Considérons la neutralisation d'un mélange de soude et de chlorure de sodium par l'acide chlorhydrique. Si on construit la courbe de neutralisation en prenant comme abscisses les quantités d'acide ajoutées et comme ordonnées le pH ou les résistances correspondantes, on constate que la courbe de neutralisation potentiométrique ainsi obtenue présente une tangente d'inflexion verticale qui correspond à la neutralisation complète de la solution.

La courbe de neutralisation conductimétrique est caractérisée par une ligne brisée formée de deux droites se coupant sous un angle dont l'ouverture tournée vers l'axe des abscisses, le point anguleux correspondant à la neutralisation. Les courbes (1) et (2) de la fig. VI, illustrent ces résultats. Elles correspondent, successivement, à la détermination potentiométrique et conduc-

timétrique de la neutralisation d'un mélange de 50 cm³ de soude et 50 cm³ de chlorure de sodium N/10 par une solution d'acide chlorhydrique N.

2^e cas : La base est mélangée avec un sel d'acide faible et de base forte. Prenons un mélange de 50 cm³ de soude N/10 et

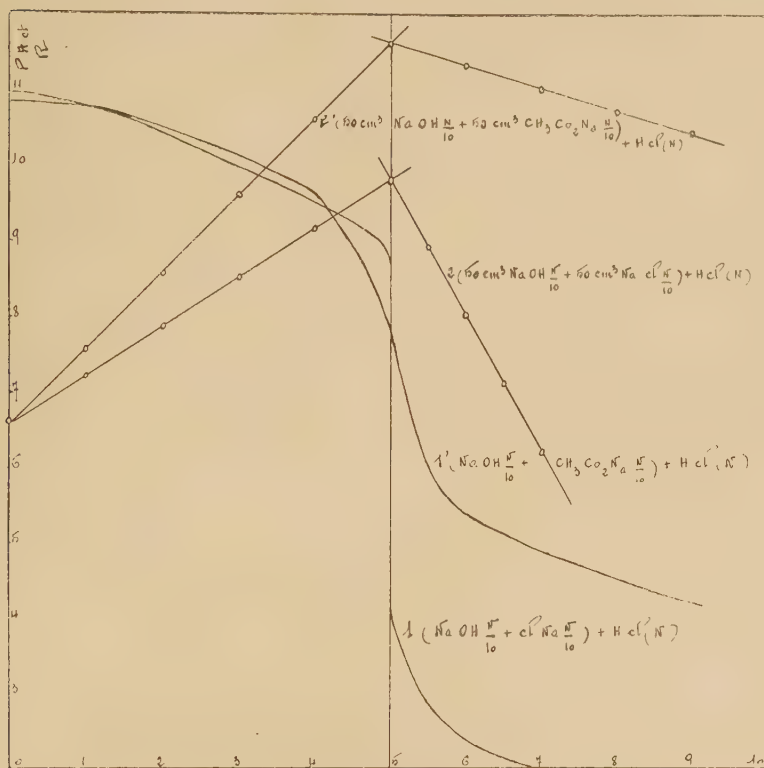


FIG. VI

50 cm³ d'acétate de sodium N/10 et titrons-le par une solution d'acide chlorhydrique N. La courbe de neutralisation potentiométrique obtenue présente un point d'inflexion à tangente très inclinée et déplacée vers les teneurs croissantes en acide ajouté. Cela provient de ce que l'acétate de sodium sert de tampon contre

les ions H^+ de l'acide chlorhydrique. Ce que nous montre la courbe (1) de la fig. VI.

La courbe conductimétrique fig. VI courbe (2') est formée de deux droites se coupant en un point anguleux, moins accentué que précédemment, mais correspondant toujours à la même quantité d'acide chlorhydrique que dans le premier cas.

Ces résultats s'expliquent de la façon suivante : si dans les deux cas, les réactions entre les divers ions étaient complètes, le point d'inflexion (mesures potentiométriques) et le point anguleux (mesures conductimétriques) correspondraient exactement à la neutralisation *chimique* de la base par l'acide, c'est ce qui se produit en présence d'un sel d'acide fort et de base forte (NaCl). En présence d'un sel d'acide faible et de base forte, les réactions entre ions sont encore pratiquement complètes en ce qui concerne les mesures conductimétriques (de faibles variations absolues dans les concentrations ioniques ne produisent que des variations négligeables dans la conductibilité), par suite le point anguleux correspond ici encore à la neutralisation chimique, mais il n'en est plus ainsi en ce qui concerne les mesures potentiométriques qui sont plus précises (de faibles variations absolues dans la concentration des ions H amenant de fortes variations du pH).

3^e cas : *Courbes de neutralisation d'un mélange de soude et de chromate de sodium.*

1. *Par un acide fort* : Nous avons tracé les courbes de neutralisations potentiométrique et conductimétrique d'un mélange de 50 cm³ de soude et 50 cm³ de chromate de sodium N/10 par une solution d'acide chlorhydrique N.

La courbe de neutralisation potentiométrique fig. VII, courbe 1 possède deux tangentes d'inflexion presque verticales. La première correspond à la neutralisation totale de la soude, et la deuxième à la formation complète du bichromate de sodium.

La courbe conductimétrique fig. VII, courbe 2, possède deux points anguleux correspondant, successivement, à la neutralisation de la soude et à la formation du bichromate.

Il y a concordance absolue entre les deux courbes de neutralisation.

II. *Par un acide faible* : La courbe de neutralisation potentiométrique d'un mélange de 50 cm³ de soude N/10 et 50 cm³ de chromate de sodium N/10 par une solution d'acide acétique N, fig. VII, courbe 1', présente deux points d'inflexion. (1) Le

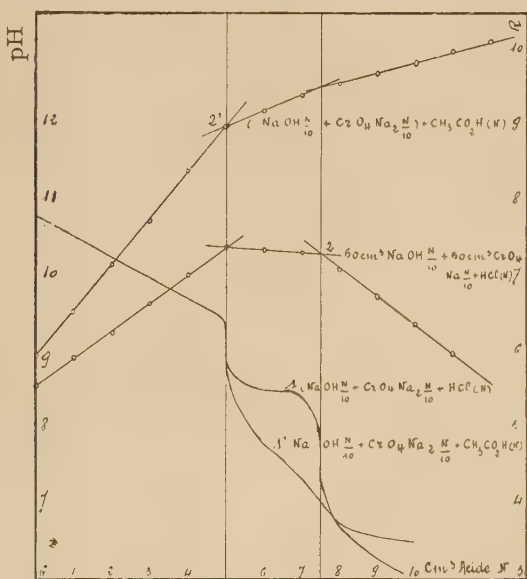


FIG: VII

premier à tangente presque verticale correspondant à la neutralisation de la soude, le deuxième, qui correspondrait à la formation complète du bichromate, n'est pas très net.

La courbe conductimétrique, courbe 2, possède des points de brisure très nets, correspondant à la neutralisation de la soude et du bichromate.

La différence d'allure entre les deux cas considérés (neutralisation par un acide fort ou bien un acide faible) s'explique de la même façon que tout à l'heure. Nous voyons en particulier

(1) La première partie de la courbe, étant presque la même que celle de la courbe 1, n'a pas été tracée sur la figure.

que, dans le second cas, si la courbe de neutralisation déterminée par conductimétrie peut nous renseigner avec précision sur la nature des réactions ioniques qui se produisent, il n'en est peut-être pas de même de la courbe de neutralisation déterminée potentiométriquement.

b) *Courbes de neutralisation d'une base faible par un acide faible* : La courbe potentiométrique présente dans le voisinage du point de neutralisation chimique un point d'inflexion plus ou moins net suivant la force de la base et de l'acide.

La courbe conductimétrique présente au point de neutralisation chimique un point anguleux atténué ou, tout au moins, une rapide variation d'allure.

c) *Courbes de neutralisation d'un mélange de deux acides par une même base forte ou vice-versa*. Si les deux acides (ou bases) sont forts, la courbe potentiométrique présente une seule tangente d'inflexion et la courbe conductimétrique un seul point anguleux, correspondant à la neutralisation chimique de la somme de deux acides.

Si des deux acides l'un est fort et l'autre est faible, la courbe potentiométrique présente deux points d'inflexion et la courbe conductimétrique deux points anguleux.

d) *Courbes de neutralisation des polyacides* : Les polyacides se comportent toujours comme des mélanges équimoléculaires de monoacides. Nous retombons donc sur le cas précédent. En particulier, si les monoacides sont de même force, la courbe potentiométrique présente une seule tangente d'inflexion et la courbe conductimétrique un seul point anguleux, c'est le cas d'acide sulfurique. Et si un des monoacides est très faible, il peut arriver qu'il n'apparaisse pas sur les courbes de neutralisation, c'est le cas notamment de l'acide orthophosphorique, le sel tri n'apparaît pas.

D'après cette étude comparative, on voit, pour les expériences que nous avons choisies, que dans le cas où on emploie un *acide fort*, les changements qui se produisent dans la solution sont

traduits par des tangentes d'inflexion presque verticales sur les courbes potentiométriques et des brisures sur les courbes conductimétriques qui se correspondent.

Par emploi d'un *acide faible*, si les changements produits dans la solution sont traduits par des points anguleux très nets sur les courbes conductimétriques, par contre sur les courbes potentiométriques sont moins nets.

COURBES DE NEUTRALISATION CONDUCTIMÉTRIQUES ET POTENTIOMÉTRIQUES D'UNE SOLUTION DE TUNGSTATE DE SODIUM NORMAL $\text{WO}_4 \text{Na}_2, 2\text{H}_2\text{O}$, PAR L'ACIDE ACÉTIQUE, L'ACIDE FORMIQUE, L'ACIDE CHLORHYDRIQUE ET L'ACIDE NITRIQUE.

L'étude de la formation des tungstates en présence des différents acides, a mis en évidence que dans certains intervalles de pH il existe des paliers qui correspondent à des corps de compositions constantes, dont quelques-uns n'avaient pas été décrits ou étaient en discussion. Nous avons établi les courbes de la conductibilité et de pH en fonction des quantités d'acide acétique, formique, chlorhydrique et nitrique ajoutées. Pour mettre en évidence s'il y a lieu, des points anguleux qui pourraient justifier la formation dans la solution des différents ions.

Titrage conductimétrique.

Nous avons employé le même mode opératoire et nous avons utilisé le même dispositif qui nous avait servi pour l'étude de précipitations des tungstates.

Pour chaque essai nous avons employé 100 cm^3 de la solution de tungstate de sodium $\text{WO}_4\text{Na}_2, 2\text{H}_2\text{O} \frac{1}{20} \frac{\text{molgr.}}{\text{litre}}$, ou de la

$\frac{1 \text{ molgr.}}{20 \text{ litre}}$, par du chlorure de baryum en présence d'acide acétique. Nous constatons que dans l'intervalle de pH compris entre 7,7 et 6,0, il se forme du monotungstate et du bitungstate de baryum ; dans l'intervalle de pH compris entre 5,6 et 4,9 on obtient le bitungstate de baryum ; pour un pH compris entre 4,6 et 4,0, il se précipite le paratungstate de baryum ; pour un pH compris entre 3,9 et 3,5, il se forme un tungstate de composition $5\text{WO}_3, 2\text{BaO}$, et enfin pour un pH compris entre 3,4 et 2,6 on obtient le tritungstate.

Si on compare les pH de formation de ces différents tungstates avec les pH correspondants aux points anguleux de la courbe obtenue par des mesures conductimétriques, on constate qu'il y a une assez bonne concordance.

D'autre part, chaque point anguleux caractérise non seulement la fin d'une réaction pratiquement complète, et aussi le commencement d'une autre réaction, donc d'une façon générale dans la suite $A + B \rightleftharpoons C$; $C + B \rightleftharpoons D$ et etc. Le point anguleux caractérise la disparition de A et l'apparition de D, C existant seul au point anguleux.

Selon ces conceptions, suivant la droite AB on aurait le tungstate de sodium normal avec le bitungstate de sodium. Pour les conditions représentées par le point B il apparaîtrait le paratungstate de sodium par disparition de monotungstate. Pour les conditions représentées par le point C il apparaîtrait le tritungstate, par disparition de bitungstate. Au point D il apparaîtrait un polytungstate.

Nous observons une bonne concordance pour les pH délimitant les paliers de précipitation des tungstates de baryum en liqueur acétique et le pH correspondant aux points anguleux de la courbe de titrage conductimétrique par l'acide acétique. Nous constatons toutefois qu'il y a un décalage entre les limites des pH où un tungstate apparaît et celles où il précipite. Ce n'est pas lorsqu'un tungstate commence à apparaître qu'il précipite sous forme de tungstate de baryum correspondant, il ne se trouve pas en quantité suffisamment grande ; c'est dans l'intervalle de pH où le tungstate plus riche en acide tungstique

apparaît. C'est ainsi par exemple que le tungstate normal de baryum WO_4Ba précipite, malgré un commencement d'acidification par l'acide acétique qui engendre le bitungstate de sodium.

Titrage conductimétrique par l'acide formique.

La courbe de titrage, fig. VIII, courbe 2, conductimétrique de la solution de tungstate de sodium $\frac{1}{20}$ $\frac{\text{molgr.}}{\text{litre}}$, avec l'acide formique (5N) présente aussi trois points anguleux. Le premier correspond à 1,25 cm^3 d'acide formique (5N) et à un pH de 5,4 ; le deuxième correspond à 1,65 cm^3 d'acide formique et à un pH de 4,52 et le troisième correspond à 3 cm^3 d'acide formique et à un pH de 3,63.

Reportons-nous au tableau XIII dans lequel sont inscrits les résultats obtenus en précipitant une solution de tungstate de sodium $\frac{1}{20}$ $\frac{\text{molgr.}}{\text{litre}}$ par du chlorure de baryum en présence d'acide formique normal. On reconnaît que jusqu'au pH 6,0 il se forme un mélange de mono et du bitungstate de baryum ; de 6,0 à 4,6, il se forme exclusivement du bitungstate ; de 4,6 à 3,8, il se forme le tungstate de composition $5\text{WO}_3, 2\text{BaO}$, et enfin dans l'intervalle de pH compris entre 3,5 et 2,9 il se forme le tritungstate de baryum.

En comparant les pH correspondants à la formation de ces divers tungstates avec ceux qui correspondent aux points anguleux de la courbe obtenue des mesures de conductivité, on voit une assez bonne concordance.

D'après les conceptions précédemment exposées, suivant AB on aurait le tungstate normal mélangé au bitungstate de sodium. Pour les conditions représentées par le point B, il apparaîtrait le paratungstate par disparition du monotungstate. Pour les conditions représentées par le point C, il apparaîtrait le tungstate $5\text{WO}_3, 2\text{Na}_2\text{O}$, et pour les conditions représentées par le point D, il apparaîtrait le tritungstate de sodium.

L'acide formique étant nettement plus fort que l'acide acétique, on constate qu'il y a un très faible décalage entre les limites de pH où un tungstate précipite sous forme de tungstate correspondant de baryum. Cette même propriété est traduite par un relèvement des limites de pH où un même tungstate de baryum précipite, ainsi que nous l'avons fait d'ailleurs observer. Le bitungstate de baryum, par exemple, précipite entre $\text{pH} = 5,6$ et $\text{pH} = 4,65$ en liqueur acétique et entre $\text{pH} = 6$ et $\text{pH} = 5,4$ en liqueur formique.

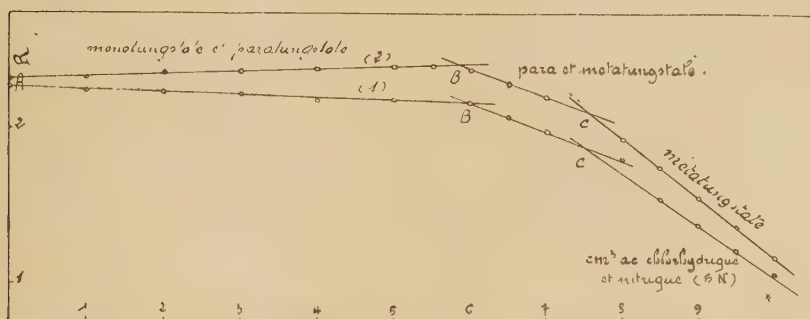


FIG. IX

Titrage conductimétrique par l'acide chlorhydrique.

La courbe conductimétrique, fig. IX, courbe 1, obtenue avec 100 cm^3 d'une solution de tungstate de sodium $\frac{1}{4} \frac{\text{molgr.}}{\text{litre}}$ et par l'emploi d'acide chlorhydrique (5N), présente deux points anguleux. Le premier est obtenu par une addition de 6 cm^3 d'acide chlorhydrique (5N) ; le deuxième par une addition de $7,5 \text{ cm}^3$ d'acide chlorhydrique (5N). Le premier est tel qu'il y a 7 ions hydrogènes pour 6 anions tungstiques WO_4 . La théorie donne $5,83 \text{ cm}^3$. Le deuxième point anguleux correspond à 9 ions hydrogène pour 6 anions tungstique. La théorie donne $7,5 \text{ cm}^3$.

En accord avec Jander et Heukeshaven (27), l'anion tungstique correspondant au premier point anguleux se forme suivant la réaction :



Le sel obtenu peut être envisagé comme étant le paratungstate de sodium.

De même, l'anion tungstique correspondant au second point anguleux se forme suivant la réaction :



Le sel obtenu peut être envisagé comme étant le métatungstate de sodium.

Si on compare le pH correspondant aux différents paliers (tableau XV), on constate une assez bonne concordance. Entre A et B on a le tungstate et le paratungstate de sodium. Entre B et C, on a le paratungstate et le métatungstate et à partir de C, seul existe le métatungstate.

Titrage conductimétrique par l'acide nitrique.

Les résultats obtenus dans le titrage conductimétrique par l'acide nitrique (5N) et une solution de tungstate de sodium $\frac{1}{4}$ $\frac{\text{molgr.}}{\text{litre}}$, fig. IX, courbe 2, sont analogues à ceux trouvés avec l'acide chlorhydrique. Les acides minéraux forts, chlorhydrique et nitrique, engendrent par suite les mêmes ions. Nous avons d'ailleurs constaté que les tungstates de baryum précipités en présence de ces acides sont analogues.

Mentionnons que, dans les deux cas, le point anguleux des courbes de titrage conductimétrique, qui correspond à la formation de l'ion bitungstique, n'apparaît pas.

Remarque : Pendant le titrage de la solution du tungstate de sodium $\frac{1}{4}$ $\frac{\text{molgr.}}{\text{litre}}$ avec l'acide chlorhydrique ou avec l'acide nitrique, chaque goutte d'acide tombée dans la solution provoque une précipitation, mais en agitant la solution ce précipité dis-

paraît. Ce phénomène de précipitation continue jusqu'à l'addition de 6 cm³ environ d'acide chlorhydrique ou d'acide nitrique (5N) pour 100 cm³ d'une solution de tungstate de sodium $\frac{1}{4}$ $\frac{\text{molgr.}}{\text{litre}}$. A partir de ce moment l'acide ne provoque aucune précipitation et on constate une diminution brusque de résistance qui se manifeste sur la courbe par l'apparition d'un point anguleux.

Titrage potentiométrique.

Les pH des solutions sont déterminées colorimétriquement ou électrométriquement. La solution de tungstate de sodium a été préparée par l'emploi de l'eau bidistillée sur la baryte dans un appareil en pyrex. Les acides employés étaient en solution exactement normale. Pour obtenir le pH des solutions dans les mêmes conditions, nous avons opéré de la façon ci-après et en suivant toujours le même ordre pour empêcher la précipitation dans le cas des acides chlorhydrique et nitrique. Dans des petits erlenmeyers nous mettons un volume connu d'une solution de tungstate de sodium $\frac{1}{4}$ $\frac{\text{molgr.}}{\text{litre}}$ ou $\frac{1}{20}$ $\frac{\text{molgr.}}{\text{litre}}$; pour maintenir la même dilution par rapport au tungstate mis en expérience, pour tous les essais nous y ajoutons une quantité d'eau bidistillée telle que la somme de l'acide et de l'eau bidistillée ajoutée soit toujours la même; pour 50 cm³ de tungstate de sodium $\frac{1}{20}$ $\frac{\text{molgr.}}{\text{litre}}$ cette somme est 40 cm³. Pour qu'il en soit toujours ainsi, il peut être fait usage d'acides titrés à diverses concentrations. Nous portons la solution à l'ébullition pendant 2 ou 3 minutes, nous condensons les vapeurs à l'aide d'un réfrigérant constitué par un tube de verre pour conserver à la solution sa dilution et son acidité. La fiole d'erlenmeyer bouchée est abandonnée dans un thermostat pour l'amener à prendre la température de 20°. Le pH est déterminé soit au moyen du comparateur de Hellige, soit électrométriquement au moyen d'une électrode à quinhydrone.

Remarque. — L'acide acétique et l'acide formique ne donnent lieu à aucun précipité, mais à la production d'une coloration jaune. Pour empêcher la précipitation dans le cas où on emploie l'acide chlorhydrique ou l'acide nitrique, il faut préalablement à l'addition, chauffer la solution étendue. A partir de 10 cm³ d'acide chlorhydrique et nitrique normal, la solution précipite à froid.

Les résultats obtenus, sont rassemblés dans le tableau XXI. Les quantités d'acides ajoutées sont évaluées en acide normal. Les essais réalisés avec l'acide chlorhydrique et l'acide nitrique ont porté sur 20 et 40 cm³ de tungstate de sodium 1 molgr.
4 litre.

TABLEAU XXI

Acide acétique (N)		Acide formique (N)		Acide chlorhy- drique (N)		Acide nitrique (N)	
N. de cm ³ d'acide ajouté à 50 cm ³ d'une solution de WO ₃ Na ₂ , 2H ₂ O 1 molgr. 20 litre	pH	N. de cm ³ pour 50 cm ³ de WO ₃ Na ₂ , 2H ₂ O 1 molgr. 20 litre	pH	N. de cm ³ d'acide pour 20 cm ³ de WO ₃ Na ₂ , 2H ₂ O 1 molgr. 4 litre	pH	N. de cm ³ d'acide pour 40 cm ³ de WO ₃ Na ₂ , 2H ₂ O 1 molgr. 4 litre	pH
0	8,0	0	8,0	0	8,4	0	8,4
0,5	7,0	0,5	7,1	2	7,8	0,5	7,6
1	6,8	1	6,9	3	7,7	1	7,4
2	6,5	1,5	6,7	4	7,4	2	7,3
3	6,0	2	6,6	5	7,0	3	7,2
4	5,4	2,5	6,3	6	6,4	4	7,0
5	4,9	3	6,0	7	5,6	5	6,8
6	4,6	3,5	5,4	8	3	5,5	6,5
7	4,5	4	4,6	9	1,6	6	6,3
9	4,3	4,5	4,4	10	1,1	7	6,1
14	4,0	5	3,9			8	2,2
18	3,9	6	3,8			9	1,5
30	3,7	7	3,7			10	1,2
40	3,5	8	3,5				
141,25	3,0	10	3,3				
172	2,8	15	2,9				
344	2,6	20	2,8				
516	2,3	30	2,7				
860	2,1	40	2,6				

Avec les résultats inscrits dans le tableau précédent, nous avons tracé les courbes des pH, fig. X. Les courbes 1 et 2 correspondent successivement au titrage d'une solution de tungstate de sodium $\text{WO}_4 \text{Na}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ $\frac{1}{20} \frac{\text{molgr.}}{\text{litre}}$ par l'acide acétique

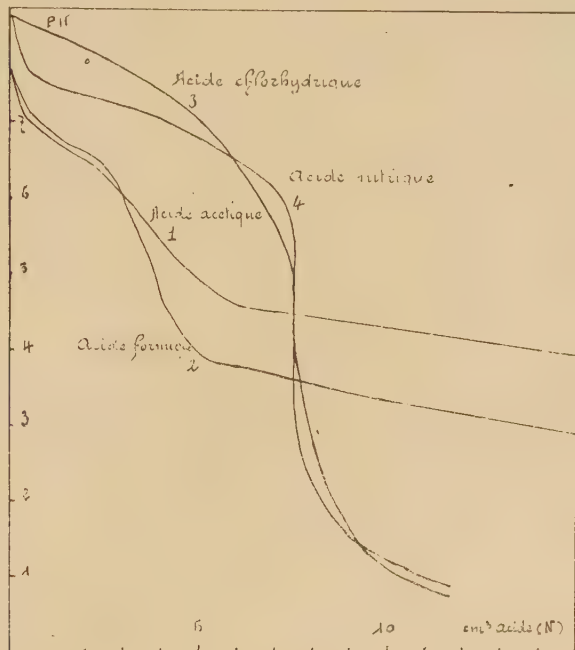


FIG. X

normal et l'acide formique normal. Les courbes (3) et (4) correspondent au titrage d'une solution de tungstate de sodium $\frac{1}{4} \frac{\text{molgr.}}{\text{litre}}$ par l'acide chlorhydrique normal et l'acide nitrique normal.

Les courbes conductimétriques nous ont présenté plusieurs points anguleux, chacun correspondant à l'apparition d'un nouvel ion. Théoriquement chaque point anguleux de la courbe

conductimétrique devrait correspondre ici à un point d'inflexion. Dans le cas d'acide acétique et d'acide formique, par exemple, les courbes conductimétriques présentent avec l'origine quatre points anguleux pour chacune. Quant aux courbes potentiométriques qui correspondent à l'acide acétique, fig. X, courbe 1, et l'acide formique courbe 2, elles présentent, à peu près la forme de la deuxième partie de la courbe de neutralisation potentiométrique d'un mélange de soude et de chromate de sodium, chacune possédant deux points d'inflexion, l'un à l'origine qui correspondrait au monotungstate. Le deuxième point d'inflexion qui n'est pas très net, d'après sa position, correspondrait au point B de la courbe conductimétrique de l'acide acétique.

Le cas du second point d'inflexion de l'acide formique est analogue à celui de l'acide acétique.

Quant aux courbes conductimétriques relatives aux acides chlorhydrique et nitrique, chacune possède, avec l'origine, trois points anguleux. Les courbes potentiométriques devraient posséder chacune trois points d'inflexion à tangente presque verticale. La courbe potentiométrique qui correspond à l'acide chlorhydrique (courbe 3) est celle classique des pH des acides forts et qui présente une tangente d'inflexion presque verticale. Ce point d'inflexion qui correspond à l'addition de $7,5 \text{ cm}^3$ d'acide chlorhydrique normal à 20 cm^3 d'une solution de tungstate de sodium $\frac{1}{4} \frac{\text{molgr.}}{\text{litre}}$, correspond au point C de la courbe conductimétrique et caractérise la formation complète de l'ion métatungstique. En effet, la théorie exige aussi $7,5 \text{ cm}^3$.

La courbe potentiométrique (courbe 4) qui correspond à l'acide nitrique, présente une forme voisine de celle de la deuxième partie de la courbe obtenue par un mélange de soude et de chromate de sodium avec une solution d'acide chlorhydrique. Elle présente deux tangentes d'inflexion, l'une à l'origine qui correspondrait à l'ion monotungstique, et la deuxième est tout à fait analogue à celle de l'acide chlorhydrique et conduit aux mêmes observations.

Notons aussi, que les points d'inflexion obtenus par la mé-

thode potentiométrique dans les cas des acides chlorhydrique et nitrique, correspondent exactement au deuxième point anguleux sur les courbes conductimétriques.

D'après l'étude des courbes potentiométriques, on constate que certains points anguleux trouvés par la méthode conductimétrique n'apparaissent pas sur les courbes potentiométriques. Notamment, on n'a aucune indication sur les ions bi et tritungstiques dans les cas des acides acétique et formique et sur l'ion paratungstique dans les cas des acides chlorhydrique et nitrique. Ce qui est conforme d'ailleurs aux résultats que nous avons signalés dans les généralités.

On voit donc qu'il est difficile, d'après l'étude des courbes potentiométriques, de tirer des conclusions sur l'état ionique du tungstate de sodium et sur les divers complexes pouvant exister en solution.

Remarque. — Comme nous l'avons signalé, dans tous les cas nous avons porté à l'ébullition pendant environ deux minutes, les mélanges acide et de tungstate dont nous voulons déterminer le pH, afin que les équilibres qui aboutissent à la formation de polytungstates puissent bien s'établir.

Dans le cas où nous avons fait les déterminations avec l'acide acétique et à froid, nous n'avons relevé que de très faibles différences, inférieures à 0,2, entre les pH déterminés à froid et les pH déterminés après l'ébullition préalable de deux minutes.

OBSERVATIONS CONCERNANT LA MODIFICATION APPORTÉE AUX ÉQUILIBRES PAR LA PRÉCIPITATION

Nous avons constaté le lien qui existait entre les compositions des précipités et les compositions correspondant aux points anguleux de la courbe des résistances. Nous en avons déduit l'existence des principaux ions en solution.

La précipitation est réglée par le produit de solubilité et fait disparaître certains ions, on en peut conclure que la précipitation apportera des modifications dans la composition du mélange en solution et par suite dans la valeur de son pH.

C'est bien ce que nous avons vérifié dans les expériences faites en ajoutant de faibles quantités d'acide acétique titré à 50 cm³ de tungstate de sodium $\text{WO}_4 \text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\frac{1}{20} \frac{\text{molgr.}}{\text{litre}}$ et en prenant le pH avant et après la précipitation avec une solution de chlorure de baryum à 10 %. Voici quelques résultats obtenus avec des solutions préparées au moyen de l'eau bidistillée et en conservant toujours le même volume.

TABLEAU XXII

Nombre de cm ³ d'acide									
acétique N	0	0,5	1	2	3	4	5	6	7
pH avant précipitation	7,7	7,0	6,8	6,5	6,0	5,4	4,9	4,6	4
pH après précipitation	5,0	4,4	5,2	5,0	5,0	4,8	4,6	4,4	4

L'abaissement du pH est dû à la même cause qu'en l'absence de l'acide acétique : mise en liberté d'ions H^+ qui naturellement diminuerait la quantité d'ions $(CH_3 CO_2^-)$ par la réaction $CH_3 CO_2^- + H^+ \longrightarrow CH_3 CO_2 H$; il en résulte que l'abaissement du pH est d'autant plus réduit qu'il y a plus d'acide acétique.

Quant à l'abaissement du pH par précipitation du tungstate de sodium par le chlorure de baryum, il est comparable à l'abaissement du pH constaté pendant la précipitation du carbonate de sodium par du chlorure de baryum. Dans ce dernier cas l'abaissement est dû à $CO_3 H_2 + Ba^{++} \longrightarrow CO_3 Ba + 2H^+$. L'abaissement du pH dans le cas de la précipitation du tungstate de sodium par du chlorure de baryum serait dû à $WO_4 H_2 + Ba^{++} \longrightarrow WO_4 Ba + 2H^+$.

Influence de la force de l'acide et de l'anion de l'acide et de la base sur la formation des dérivés polytungstiques.

La force de l'acide ajouté au tungstate de sodium est un facteur important de la production des divers acides polytungstiques. Il existe en effet des équilibres entre l'ion H^+ ; les divers ions polytungstiques et les acides tungstiques non ionisés. Les acides forts pour un moindre excès mettent en jeu une plus grande quantité d'ions H^+ ; les équilibres correspondent à la production des divers acides polytungstiques sont ainsi plus rapidement réalisés.

En accord avec ces conceptions, on remarque en effet, sur les courbes conductimétriques du tungstate de sodium et sur les tableaux de précipitation des polytungstates alcalino-terreux, que les additions d'acide correspondant aux productions des mêmes acides polytungstiques sont plus réduits par addition d'acide chlorhydrique et d'acide nitrique que par addition d'acide formique et à fortiori que par addition d'acide acétique.

La force de l'acide n'est pas toutefois le seul facteur dont il faille tenir compte dans l'établissement des équilibres entre les

divers acides polytungstiques. On constate que l'anion de l'acide intervient aussi pour modifier notablement les limites des intervalles de pH correspondant aux mêmes acides polytungstiques.

L'influence de l'anion semble être d'autant plus marquée que l'acide est plus faible. Y aurait-il une tendance de l'acide faible, comme l'acide acétique, à donner un complexe avec les acides polytungstiques ? L'analyse des tungstates précipités ne s'accorde pas avec cette hypothèse, le poids du tungstate analysé ayant toujours été à la somme des poids de l'anhydride tungstique et de la base.

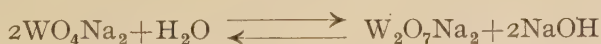
L'influence de la base est un facteur important pour la formation des divers polytungstates. C'est ainsi qu'on constate la limite où se forment les divers polytungstates alcalino-terreux ne sont pas les mêmes ; on observe aussi que les compositions des polytungstates obtenus peuvent différer notamment si l'on compare le tungstate de plomb aux tungstates alcalino-terreux. Le produit de solubilité intervient dans l'établissement de ces différences.

CHAPITRE IV

DÉTERMINATION DE L'HYDROLYSE DU TUNGSTATE DE SODIUM

On constate, en se reportant aux chapitres précédents, que les solutions de tungstate de sodium des différentes concentrations présentent des pH différents. On peut donc se demander si le tungstate de sodium ne subit pas l'hydrolyse.

D'après Anthon (43), les solutions du tungstate de sodium donnent une réaction alcaline. A. Travers (44) ne pense pas que la chose soit exacte, car le platine n'est pas attaqué (?) et la phtaléine ne se colore pas si le sel est pur. Par contre, Copeaux (45) indique simplement que les solutions de tungstates alcalins bleussent le tournesol par l'hydrolyse et par formation de polytungstates :



La question de l'hydrolyse du tungstate de sodium étant sujette à discussion, il nous a paru intéressant de l'étudier.

La méthode que nous avons utilisée est basée sur la mesure de la concentration des ions hydrogènes des différentes solutions déduites les unes des autres par dilution.

Pour préparer les solutions, le produit livré par Prolabo (R.P.) a été recristallisé de sa solution dans l'eau tridistillée. Cette eau obtenue par distillation répétée sur la baryte, présentait un pH de 6,4-6,8 à 25°. Le produit est séché à l'étuve jusqu'au poids constant. 44 gr. 10 de tungstate de sodium anhydre WO_4Na_2 ont été pesés et dissous dans 150 cm³ d'eau tridistillée. On réalise ainsi une solution renfermant 1 molgr. par litre. Les autres solutions ont été préparées par dilution à partir de cette solution contenant une molécule gramme par litre. Dans toutes ces opérations on s'est servi de l'eau tridistillée et d'une microburette divisée au 1/100^e de cm³. Les solutions ont été mises dans des flacons en pyrex, bouchés hermétiquement. Pour faire les mesures de pH à une température constante toutes les solutions et les appareils de mesure ont été placés dans une cage en verre. Cette cage présente deux fenêtres par lesquelles on fait les mesures. L'air de la cage est maintenu à température constante par le moyen d'un régulateur de température. Le chauffage est réalisé par plusieurs lampes électriques dont le courant est soumis à l'action du régulateur. Une température uniforme au 1/10^e de degré est réalisée dans la cage par le moyen d'un ventilateur qui brassait l'air. Toutes les mesures ont été faites à 25°.

Les pH des solutions ont été déterminés par la méthode potentiométrique et aussi colorimétrique au moyen de l'appareil Hellige. Comme appareil de mesure, on s'est servi du potentiomètre de précision de A. Kiling et Lasseur, appareil de zéro était un électromètre capillaire et électrode à hydrogène était une électrode de Michaëlis.

La méthode permettant de mesurer l'hydrolyse des sels qui est basée sur la mesure de la concentration des ions H est tellement classique, que nous ne rappellerons que le principe. Elle consiste essentiellement à prendre le pH de la solution. Dans le cas de la méthode électrométrique, l'électrode à hydrogène plonge dans la solution partiellement hydrolysée, l'autre constituant de la pile étant un élément au calomel comportant une solution de chlorure de potassium saturée. Les deux moitiés de la pile sont réunies par une solution saturée de chlorure de

potassium destinée à supprimer la différence de potentiel liquide-liquide.

On détermine le pH de la solution, c'est-à-dire sa concentration en ion H^+ ; on en déduit la concentration des ions OH^- et par suite le degré d'hydrolyse.

Nous avons cherché suivant quelle réaction l'hydrolyse se produisait. Dans ce but, nous avons calculé pour plusieurs réactions supposées, les concentrations des ions OH^- en prenant comme base la dilution 10 et la concentration des ions H^+ correspondante $1,1 \cdot 10^{-6}$. La réaction que nous avons adoptée est la suivante :



La loi d'action de masse appliquée à l'équilibre donne :

$$\frac{[NaOH]^{12} [12WO_3 \cdot 6Na_2O]}{[WO_4Na_2]^{12} \cdot [H_2O]^6} = C^{te}$$

Supposons la soude complètement dissociée, comme les tungstates alcalins et la concentration de l'eau, qui est le solvant, n'intervient pas. On a par suite :

$$\frac{[W_{12}O_{42}] [OH^-]^{12}}{[WO_4^{--}]^{12}} = \text{constante d'hydrolyse} = K$$

Supposons qu'on ait dissous 1 molgr. de tungstate de sodium dans V litres d'eau et que x soit la fraction hydrolysée. Les concentrations des divers constituants en présence sont :

$\frac{x}{V}$ molgr. de $12 WO_3, 6Na_2O$; $\frac{x}{V}$ molgr. de NaOH et $\frac{1-x}{V}$ molgr. de WO_4Na_2 .

L'équation d'équilibre devient :

$$\frac{x^{13}}{(1-x)^{12} \times V} = K \quad (1)$$

Si l'hydrolyse est faible, en négligeant x devant 1 on a :

$$\frac{x^{13}}{V} = K \quad \text{et} \quad x = \sqrt[13]{V \cdot K}$$

c'est-à-dire que le degré d'hydrolyse est proportionnel à la racine treizième de la dilution.

Connaissant V , il suffit de connaître $\frac{x}{V}$, numériquement égale à la concentration des ions OH^- , puisque NaOH est complètement dissociée, pour pouvoir calculer K .

D'autre part, puisque l'hydrolyse complète du tungstate de sodium, pour la dilution V , donnerait pour $\frac{x}{V} = \frac{1}{V}$, le degré d'hydrolyse x du tungstate de sodium pour le volume V est

$$x = (\text{OH}^-)V \quad (2)$$

En remarquant que $\frac{x}{V} = (\text{OH}^-)$ ou $x = V(\text{OH}^-)$, l'équation (1) peut s'écrire :

$$\frac{(\text{OH}^-)^{13} V^{12}}{(1 - V[\text{OH}^-])^{12}} = K \quad (3)$$

On calculera donc le degré d'hydrolyse en se servant de l'équation (2) et la constante d'hydrolyse de l'équation (3).

Les mesures concernant cette étude de l'hydrolyse, les concentrations des ions H^+ et OH^- , la concentration de l'ion OH^- déduit l'hydrolyse adoptée, le degré d'hydrolyse et la racine treizième de la constante d'hydrolyse sont rassemblées dans le tableau suivant.

TABLEAU XXIII

$t = 25$; $K_{H_2O} = 1,04 \cdot 10^{-14}$ (Kohlrausch)

Volume en litre conte- nant 1 molgr	pH	Conc. des ions H^+	Conc. des ions OH^-	Conc. des ions OH^- calculée	degré d'hydro- lyse	$^{13}\sqrt{\quad}$ de la Cte d'hydro- lyse
2	8,7	$0,2 \cdot 10^{-8}$	$5,2 \cdot 10^{-6}$	$4,86 \cdot 10^{-6}$	$1,04 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$
5	8,3	$0,5 \cdot 10^{-8}$	$2,08 \cdot 10^{-6}$	$2,08 \cdot 10^{-6}$	$1,04 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$
10	8,05	$0,89 \cdot 10^{-8}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$
15	7,85	$0,14 \cdot 10^{-7}$	$7,4 \cdot 10^{-7}$	$7,56 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$
20	7,7	$0,2 \cdot 10^{-7}$	$5,2 \cdot 10^{-7}$	$5,8 \cdot 10^{-7}$	$1,04 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$
30	7,56	$0,28 \cdot 10^{-7}$	$3,7 \cdot 10^{-7}$	$3,99 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$
50	7,35	$0,45 \cdot 10^{-7}$	$2,3 \cdot 10^{-7}$	$2,49 \cdot 10^{-7}$	$1,15 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$
100	7,12	$0,76 \cdot 10^{-7}$	$1,36 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-7}$	$1,36 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$
200	6,84	$0,14 \cdot 10^{-6}$	$7,4 \cdot 10^{-8}$	$6,91 \cdot 10^{-8}$	$1,48 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$

La valeur moyenne de la racine treizième de la constante d'hydrolyse est $(1,2 \cdot 10^{-5}) \pm 0,2$. Cette valeur est suffisamment invariable, elle est d'ailleurs extrêmement faible et nos résultats ne sont qu'à titre d'indication, les constantes étant voisines des erreurs expérimentales possibles.

L'étude précédente montre que le tungstate de sodium est très faiblement hydrolysé. Le coefficient d'hydrolyse est d'environ 10^{-5} .

Conformément à l'affirmation de Copeaux, c'est bien le bitungstate de sodium qui se forme par l'hydrolyse. Le bitungstate de sodium est le sel acide le plus rapproché du tungstate WO_4Na_2 qui ait été signalé et que nous ayons reconnu soit par l'étude des tungstates alcalins soit par les précipitations de tungstate alcalino-terreux.

Il est donc naturel que nous soyons conduit à invoquer la formation du bitungstate de sodium pour expliquer les résultats obtenus dans l'étude de l'hydrolyse. Nous avons été toutefois amené à attribuer à ce bitungstate une forme très condensée, $W_{12}O_{42}Na_6$.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Dans la première partie de notre travail, nous avons étudié les différentes méthodes de dosage des tungstates. Nous avons montré que les tungstates alcalins peuvent être dosés sous forme d'anhydride tungstique par la méthode de Berzélius, à condition que l'acidité nitrique ne soit pas élevée et par la méthode de Knorre en solution très acide. La présence d'alcool diminue la précision de la méthode de Knorre. Nous avons établi que dans certaines conditions de pH on peut doser pondéralement les tungstates alcalins en solution sous forme de tungstates alcalino-terreux et de plomb. Pour chacun de ces dosages nous avons donné et précisé les conditions d'analyse.

Nous avons reconnu qu'on n'obtient pas des résultats satisfaisants pour l'analyse des tungstates insolubles selon la méthode de Riche, en se basant sur la quantité d'anhydride sulfurique fixée sur le tungstate.

Nous avons vérifié qu'en faisant une ou deux attaques par l'acide chlorhydrique concentré selon la méthode de Scheele, on peut isoler l'acide tungstique des tungstates insolubles. Nous avons montré qu'en faisant cinq attaques successives avec une solution d'acide nitrique de 10 à 14 % on peut désagréger complètement divers tungstates et séparer quantitativement l'acide tungstique.

Nous avons reconnu que la méthode de Vallance, qui consiste à traiter les tungstates avec l'acide chlorhydrique concentré et chaud pour solubiliser l'acide tungstique, ne convient pas pour doser les tungstates insolubles.

Nous avons préconisé une méthode volumétrique pour doser les tungstates solubles. Cette méthode est basée sur la réduction du tungstate par le zinc et l'acide chlorhydrique et sa réoxydation par le permanganate de potassium. Le degré de réduction obtenu est le bioxyde tungstique WO_2 et la fin du titrage est très nette.

Dans la deuxième partie de notre travail, nous avons fait une étude chimique et physico-chimique des divers tungstates. Les études sur les tungstates n'ont pas été poursuivies de manière méthodique et précise ; elles ont conduit à des résultats incomplets et contradictoires ; l'existence de tungstates reconnue par certains auteurs est niée par d'autres. Nous avons effectué une étude méthodique de l'obtention des tungstates.

Dans le premier chapitre de la seconde partie nous avons étudié la formation des tungstates de sodium par cristallisation en fonction des quantités d'acide acétique, formique et chlorhydrique introduites d'une part et du pH d'autre part.

Par l'emploi d'acide acétique nous avons caractérisé trois intervalles de pH correspondant chacun à un tungstate bien défini. Dans l'intervalle de pH compris entre 8,9 et 5,43, il se forme le bitungstate de sodium $2\text{WO}_3, \text{Na}_2\text{O}, 2\text{H}_2\text{O}$ dont nous avons étudié quelques propriétés. En partant d'une solution de bitungstate de sodium par la double décomposition avec le chlorure de baryum nous avons obtenu le bitungstate de baryum $2\text{WO}_3, \text{BaO}$.

Le bitungstate de sodium a été déjà obtenu par Lefort en saturant une solution de tungstate de sodium normal par l'acide acétique jusqu'à ce que le tournesol vire au rouge. L'intervalle du pH du tournesol étant 5,0-8,0, Lefort obtient le bitungstate de sodium pour les pH inférieurs à 5,0, tandis que nous l'avons obtenu pour les pH supérieurs à 5,43.

Dans l'intervalle de pH compris entre 5,36 et 4,79, il se forme le tungstate de composition $5\text{WO}_3, 2\text{Na}_2\text{O}, 6\text{H}_2\text{O}$, dont nous avons étudié quelques propriétés. Par double décomposition de ce tungstate en solution avec du chlorure de baryum dont nous n'avons pas obtenu le sel de baryum correspondant mais le paratungstate de baryum $7\text{WO}_3, 3\text{BaO}$.

Dans l'intervalle de pH compris entre 3,8 et 2,6 il se forme le tritungstate de sodium $3\text{WO}_3, \text{Na}_2\text{O}$. Par double décomposition du tritungstate de sodium avec le chlorure de baryum il ne se forme pas le tritungstate de baryum correspondant mais le tungstate de baryum $5\text{WO}_3, 2\text{BaO}$. Dans les conditions où nous avons obtenu le tritungstate de sodium, Lefort isole le tungstate de composition $5\text{WO}_3, 2\text{Na}_2\text{O}$ que nous avons fait cristalliser pour l'intervalle de pH compris entre 5,36 et 4,79. Cette divergence provient probablement de la transformation du tungstate pendant sa dissolution dans l'eau et sa recristallisation. Quant au tritungstate, Lefort l'obtient par dissolution du bitungstate de sodium dans l'acide acétique.

L'existence du bitungstate de sodium et du tritungstate de sodium a été niée par plusieurs auteurs (Gibbs, Knorre, Smith).

Par l'emploi d'acide formique, nous avons de même caractérisé trois intervalles de pH correspondant chacun à un tungstate bien défini. Dans l'intervalle de pH compris entre 8 et 4,9, il se forme le bitungstate de sodium $2\text{WO}_3, \text{Na}_2\text{O}$. Dans l'intervalle de pH compris entre 3,9 et 3,3, il se forme le paratungstate de sodium $7\text{WO}_3, 3\text{Na}_2\text{O}$ et dans l'intervalle de pH compris entre 3,3 et 2,6 il se forme le tritungstate de sodium $3\text{WO}_3, \text{Na}_2\text{O}$.

En acidifiant une solution de tungstate de sodium par l'acide formique jusqu'à une réaction acide au tournesol, Smith avait obtenu le sel $5\text{WO}_3, 2\text{Na}_2\text{O}$, tandis que Vallance dans les mêmes conditions obtient le paratungstate de sodium $12\text{WO}_3, 5\text{Na}_2\text{O}$.

Par emploi d'acide chlorhydrique on obtient le bitungstate de sodium dans l'intervalle de pH compris entre 7,2 et 6,8 et le paratungstate de sodium $7\text{WO}_3, 3\text{Na}_2\text{O}$ dans l'intervalle de pH compris entre 6,1 et 4,3.

Dans un second chapitre de la seconde partie, nous avons étudié la précipitation des divers tungstates alcalino-terreux et de plomb en fonction du pH et des différents acides. La précipitation de ces divers tungstates a été suivie, aussi, par des mesures de conductibilité électrique ; mais l'analyse chimique demeure la base la plus sûre de l'étude de la précipitation de ces tungstates.

Les résultats obtenus par précipitation des tungstates de ba-

ryum en fonction d'acide acétique et du pH présentent cinq paliers pour la composition du tungstate précipité. Dans l'intervalle de pH compris entre 12,8 et 7,3 on obtient le monotungstate de baryum WO_3, BaO , dans l'intervalle de pH compris entre 5,6 et 4,65 il se forme le bitungstate de baryum $2\text{WO}_3, \text{BaO}$. Dans l'intervalle de pH compris entre 4,6 et 4,0 il précipite le paratungstate de baryum $7\text{WO}_3, 3\text{BaO}$; dans l'intervalle de pH compris entre 3,9 et 3,5 on obtient le tungstate de baryum $5\text{WO}_3, 2\text{BaO}$; dans l'intervalle de pH compris entre 3,4 et 2,6 il se forme le tritungstate de baryum $3\text{WO}_3, \text{BaO}$.

Les résultats obtenus par la méthode conductimétrique concordent avec ceux obtenus par l'analyse chimique.

Nous avons étudié quelques propriétés pour chaque tungstate.

Lefort prétend avoir obtenu le bitungstate de baryum, le tungstate acide de baryum $5\text{WO}_3, 2\text{BaO}$ et le tritungstate de baryum $3\text{WO}_3, \text{BaO}$, par double décomposition des sels de sodium correspondants avec l'acétate de baryum. Nous ne croyons pas que la chose soit exacte pour le tungstate $5\text{WO}_3, 2\text{BaO}$ et le tritungstate. Car nous avons constaté toujours un décalage. C'est ainsi qu'à partir du tritungstate de sodium nous avons obtenu le tungstate de baryum $5\text{WO}_3, 2\text{BaO}$.

Par emploi d'acide formique, nous avons trouvé trois paliers pour la composition du tungstate précipité. Nous n'avons pas recherché l'intervalle de pH correspondant à la précipitation du monotungstate de baryum WO_3, BaO . Dans l'intervalle de pH compris entre 6,0 et 5,4 il se forme le bitungstate de baryum $2\text{WO}_3, \text{BaO}$; dans l'intervalle de pH compris entre 4,6 et 3,8 le tungstate de baryum $5\text{WO}_3, 2\text{BaO}$; dans l'intervalle de pH compris entre 3,6 et 3,0 il précipite le tritungstate de baryum $3\text{WO}_3, \text{BaO}$.

Les résultats donnés par l'analyse chimique concordent avec ceux obtenus par la méthode conductimétrique.

La même étude est faite par emploi d'acide chlorhydrique et d'acide nitrique. Avec l'acide chlorhydrique dans l'intervalle de pH compris entre 7,0 et 6,8, il se forme le bitungstate de baryum; entre le pH 6,4 et 6 il précipite le paratungstate de ba-

ryum, 7WO_3 , 3BaO , et entre le pH 4,5 et 1,6 il se forme le métatungstate de baryum 4WO_3 , BaO .

Les résultats obtenus avec l'acide nitrique sont analogues à ceux obtenus par emploi d'acide chlorhydrique. Dans l'intervalle de pH compris entre 7,07 et 6,2 il se forme le bitungstate de baryum, entre le pH 6,35 et 6,2 le paratungstate de baryum 7WO_3 , 3BaO et entre le pH 4,6 et 1,2 le métatungstate de baryum.

Nous avons étudié de la même manière la précipitation de tungstates de calcium, de strontium et de plomb en fonction du pH et de l'acide acétique.

Dans le cas de tungstate de strontium on observe l'existence de 4 paliers pour la composition du tungstate de strontium précipité en fonction du pH. Dans l'intervalle de pH compris entre 12,8 et 7,4, il se forme le monotungstate de strontium WO_3 , SrO ; entre le pH 5,6 et 5,1 le bitungstate de strontium 2WO_3 , SrO ; entre le pH 5,0 et 4,2 le tungstate de composition 8WO_3 , 3SrO qui n'a pas été signalé. Dans l'intervalle de pH compris entre 4,1 et 3,7 il se forme le tritungstate de strontium 3WO_3 , SrO .

Les résultats précédents concordent avec ceux obtenus conductimétriquement.

Dans le cas des tungstates de calcium on observe l'existence de quatre paliers pour la composition du tungstate de calcium précipité en fonction du pH. Dans l'intervalle de pH compris entre 10,6 et 7,4 il se forme le monotungstate de calcium WO_3 , CaO ; entre le pH 6,0 et 5,1 le bitungstate de calcium 2WO_3 , CaO ; entre le pH 5,0 et 4,4 le tungstate de calcium de composition 8WO_3 , 3CaO , qui n'a pas été signalé. Dans l'intervalle de pH compris entre 4,0 et 2,9 il se forme le tritungstate de calcium 3WO_3 , CaO .

Les résultats précédents concordent avec ceux obtenus par la méthode conductimétrique.

Les bi et les tritungstates de strontium et de calcium ont été déjà obtenus par Lefort, par la double décomposition entre les sels de sodium correspondants et un sel de strontium ou de calcium. Comme nous l'avons fait remarquer plus haut, cette affir-

mation ne nous paraît pas vraisemblable pour les tritungstates.

Dans le cas des tungstates de plomb nous n'avons obtenu que du monotungstate de plomb et des tungstates de plomb de compositions voisines de celles des monotungstates de plomb. Les résultats conductimétriques concordent avec ceux de l'analyse chimique.

Quelques essais faits par emploi d'acide nitrique ont donné les résultats analogues aux précédents.

Lefort prétend avoir obtenu le bi et le tritungstate de Pb par double décomposition entre le sel de sodium correspondant et un sel de plomb. Le fait nous semble invraisemblable, le monotungstate de plomb étant très insoluble, c'est lui qui précipite toujours.

Nous avons mis au point une méthode de dosage conductimétrique du tungstate de sodium basée sur la précipitation du tungstate de sodium par des sels de baryum, strontium, calcium, et de nitrate de plomb en solution titrée.

Dans le troisième chapitre de la deuxième partie, nous avons déterminé les courbes de titrage potentiométriques et conductimétriques d'une solution de tungstate de sodium normal par les acides acétique, formique, chlorhydrique et nitrique.

Dans le cas d'acide chlorhydrique, les courbes potentiométriques et conductimétriques et pour l'acide acétique la courbe potentiométrique, ont été déjà obtenues par Jander et Jeukeshaven, Rosenheim et Britton.

D'après l'allure des courbes potentiométriques, il est difficile de tirer des conclusions sur les divers ions polytungstiques pouvant exister en solution.

Les courbes conductimétriques présentent plusieurs points anguleux. En constatant le lien qui existe entre les compositions des précipités et les compositions correspondant aux points anguleux, nous en avons déduit l'existence des principaux ions en solution.

On reconnaît en se basant sur l'étude des tungstates alcalins par cristallisation, sur la précipitation des tungstates alcalino-terreux et de plomb et sur le titrage conductimétrique du tungstate de sodium que la force de l'acide ajouté au tungstate est

un facteur important de la production des divers acides polytungstiques.

La force de l'acide n'est pas le seul facteur d'où dépend l'établissement des équilibres entre les divers acides polytungstiques. On constate que l'anion de l'acide intervient aussi pour modifier notablement les limites des intervalles de pH correspondant à la précipitation des mêmes polytungstates.

La base exerce aussi une influence importante dans la formation des divers polytungstates.

Dans le quatrième chapitre de la seconde partie, nous avons étudié l'hydrolyse du tungstate de sodium normal WO_4Na_2 . Nous avons montré que l'hydrolyse est faible et qu'il se forme un peu de bitungstate de sodium à l'état très condensé.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) Les frères d'Elhajart, Académie de Toulouse, 2 ; *Journal des mines*, 4, N° 3.
- (2) Treadwell. — *Manuel de Chimie analytique*, éd. fr. de 1925, t. II, p. 269.
- (3) Knorre. — *Ber.* 1905, 38, 783.
- (4) Émile Carrière et Riza Berkem. — *B. Soc. ch.*, 1937, 4, 1909.
- (5) Smith et Bradbury. — *Ber.* 1891, 24, 2930.
- (6) Brearley. — *Chem. New.* 1899, 99, 64.
- (7) Margueritte. — *Ann. Chim. phys.*, 1861 (3), 17, 478.
- (8) Riche. — *An. Chimie Phys.*, 1857, (3) 50, 47.
- (9) *Encyclopédie chimique*, 1888 3 (4 C), 243.
- (10) Vallance. — *J. Chem. Soc.* 1931, 1426.
- (11) O. Von der Pfordten. — *Deutsche Chemische Gesellschaft*, 1885, 16, 806.
- (12) Dotreppe. — *Chim. et Ind.*, 1931, mars, 173.
- (13) M.L. Holt. — *Ind. Eng. chem.* (analytique éd.), 1934 6, N° 6, 476.
- (14) A. Travers. — *Pascal*, t. XI, p. 131.
- (15) Laurent. — *C. R.* 1847, 25, 538 ; *Ann. chim. phys.*, 1847, (3) 21, 54.
- (16) Lotz. — *Ann. chim. phys.*, 1854, 91, 49.
- (17) Scheibler. — *J. prakt. chem.*, 1860, 80, 204 ; 1861-83, 273.
- (18) Marignac. — *Ann. Chim. Phys.*, 1863, (3) 69, 13.
- (19) Copeaux. — *Ann. Chim. Phys.*, 1909, (8) 17, 207.
- (20) J. Lefort. — *Ann. Chim. Phys.*, 1876, (5) 9, 93.

- (22) W. Gibbs. — *Ann. Chim. J.*, 1879, 1, 218.
 - (23) G. Von Knorre. — *J. Prakt. chem.* N. F. 35, 47.
 - (24) Gonzales. — *J. Prakt. chem.* N. F. 35, 47.
 - (25) Smith. — *Ann. Chem. soc.*, 1922, 44, 2027 et *Chem. New.*, 1924, p. 129.
 - (26) Forcher. — *J. Prakt. chem.*, 1862, 86, 240.
 - (26') Vallance. — *J. Chem. soc.*, 1931, 1421.
 - (27) Jander et Heukeshaven. — *Z. Anorg. chem.*, 1930, 187, 60.
 - (28) Lottermoser, Reidel et Bretschneider. — *Z. electroch.*, 1930, 36, 183.
 - (29) Rosenheim et Wolff. — *Z. Anorg. chem.*, 1930, 193, 47.
 - (30) Britton et German. — *J. Chem. soc.*, 1931, 709, 1934, 1156.
 - (31) Brintzinger et Ratanarat. — *Z. Anorg. chem.*, 1935, 224, 97.
 - (32) Zettnow. — *Pog. ann.*, 1867, 130, 16 et 24.
 - (33) Guerber et Forsberg. — *Ann.*, 1861, 120, 270.
 - (34) Lefort. — *Ann. chim. phys.*, 1878, (5) 15, 324.
 - (35) Pechard. — *Ann. Chim. Phys.*, 1891 (6) 22, 202.
 - (36) Lotz. — *Ann. Chem.*, 1854, 91, 49.
 - (37) Knorre. — *Ber.* 1905 38, 783.
 - (38) Hollapeau. — *Ann. Chim. Phys.*, 1901, (7) 19, 125.
 - (39) Scheibler. — *J. Prakt. chem.*, 1860, 80, 204.
 - (40) Scheibler. — *J. Prakt. chem.*, 1860 83, 273; 1861 80, 204.
 - (41) Manross. — *Ann.* 1852, 81, 243, 82, 348.
 - (42) A. Travers. — *Pascal*, t. XI, p. 139.
 - (43) Anthon, *J. Prakt. Chem.*, 1836, 9, 341.
 - (44) A. Travers. — *Pascal*, t. XI, p. 134.
 - (45) Copeaux. — *Chim. minérale*, t. III, p. 115.
-

TABLE DES MATIÈRES

Introduction	9
--------------------	---

PREMIÈRE PARTIE

MÉTHODES DE DOSAGE DES TUNGSTATES MÉTHODE PONDÉRALE DE DOSAGE

Tungstates solubles.

I. Dosage sous forme d'anhydride tungstique	12
a) Précipitation à l'état de tungstate mercurieux ...	12
b) Précipitation à l'état de tungstate de benzidine ...	13
II. Précipitation à l'état de tungstates insolubles	14
c) sous forme de tungstate de baryum	14
d) sous forme de tungstate de strontium	16
e) sous forme de tungstate de calcium	16
f) sous forme de tungstate de plomb	17

Tungstates insolubles.

a) Méthode Margueritte	19
b) Méthode Scheele	21
c) Méthode par emploi d'une solution d'acide nitrique diluée	22
d) Méthode de Vallance	23

MÉTHODE VOLUMÉTRIQUE	24
----------------------------	----

DEUXIÈME PARTIE

ETUDE CHIMIQUE ET PHYSICO-CHIMIQUE
DES TUNGSTATES

Généralités sur les tungstates de sodium ; données bibliographiques	31
Ions tungstiques	35
Généralités sur les tungstates alcalino-terreux et de Plomb ...	37

CHAPITRE PREMIER

Etude des tungstates de sodium obtenus par cristallisation en fonction des différents acides et du pH	41
A) Etude des tungstates de sodium obtenus par cristallisation en fonction du pH et de l'acide acétique	41
B) Etude des tungstates de sodium obtenus par cristallisation en fonction de l'acide formique et du pH	48
C) Etude de la formation des tungstates de sodium par cristallisation en fonction d'acide chlorhydrique	49

CHAPITRE II

Etude des divers tungstates obtenus par précipitation en fonction des différents acides et du pH	51
Méthode employée pour la précipitation des tungstates	51
Méthode d'analyses employées	52
Calculs des compositions des précipités obtenus	53
Méthode conductimétrique	55
A) Influence du pH et de l'acide acétique sur la composition du tungstate de baryum précipité	58
B) Influence du pH et de l'acide formique sur la composition du tungstate de baryum précipité	66

C) Influence du pH et de l'acide chlorhydrique sur la composition du tungstate de baryum précipité	67
D) Influence du pH et de l'acide nitrique sur la composition du tungstate de baryum précipité	69
Comparaison des résultats obtenus	71
Influence du pH sur la composition du tungstate de strontium précipité en présence d'acide acétique	73
Influence du pH sur la composition du tungstate de calcium précipité en présence d'acide acétique	80
Influence du pH sur la composition du tungstate de plomb précipité en présence d'acide acétique	87
Comparaison de la formation des tungstates alcalino-terreux et de plomb en fonction du pH et d'acide acétique ...	90
Dosage conductimétrique des tungstates alcalins	93

CHAPITRE III

Généralités sur les courbes de neutralisation potentiométriques et conductimétriques	95
Courbes de neutralisation conductimétrique et potentiométrique d'une solution de tungstate de sodium par l'acide acétique, l'acide formique, l'acide chlorhydrique, et l'acide nitrique	101
Observations concernant la modification apportée aux équivalents par la précipitation	112
Influence de la force de l'acide et de l'anion de l'acide et de la base sur la formation des divers polytungstates	113

CHAPITRE IV

Détermination de l'hydrolyse du tungstate de sodium	115
Résumé et Conclusions	121
Bibliographie	129
Table des matières	131

DEUXIÈME THÈSE

Proposition donnée par la Faculté :

**Etude générale des applications des mesures physiques
aux dosages volumétriques.**

Vu et approuvé :

Montpellier, le 11 Janvier 1939.

Le Doyen de la Faculté des Sciences

Marcel GODECHOT

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Montpellier, le 12 Janvier 1939.

*Le Recteur d'Académie
de Montpellier :*

H. PARISELLE.

